F 1162

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE

TOMUL 18, NR. 1, 1973

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

COMITETUL DE REDACȚIE

Redactor-șef: prof. I. HUBER-PANU, membru corespondent al Academiei R. S. România; *redactor-șef adjunct:* dr. ing. TR. SĂLĂGEAN; *membri:* prof. L. BOLEANȚU, Timișoara; prof. A. DOMȘA, Cluj; ing. A. IEREMIA, Reșița; prof. ȘT. MANTEA, București; ing. C. PANDELESCU, București; prof. VL. POPOVICI, Timișoara; dr. ing. M. RAȚIU, Timișoara; prof. I. TRIPȘA, București; *secretar științific de redacție:* V. SAFTA

În țară, abonamentele se primesc la oficiile poștale, agențiile poștale, factorii poștali și difuzorii de presă din întreprinderi și instituții. Revistele se pot procura (direct sau prin poștă) și prin PUNCTUL DE DESFACERE AL EDITURII ACADEMIEI, București, str. Gutenberg 3 bis, sectorul 6.

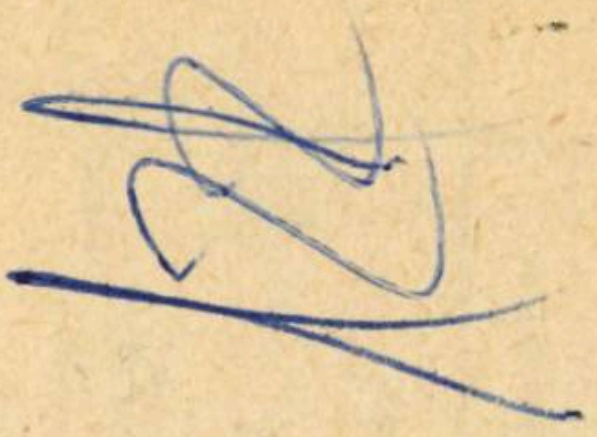
Comenzile de abonamente din străinătate se primesc la „Întreprinderea Rompresfilatelia", Căsuța poștală 2001 — telex 011631, București, România.

La revue „Studii și cercetări de metalurgie" paraît 2 fois par an. Toute commande à l'étranger sera adressée à „Întreprinderea Rompresfilatelia", Boîte postale 2001 — telex 011631, Bucarest, Roumanie.

Manuscrisele, cărțile și revistele pentru schimb, precum și orice altă corespondență, se trimit la Comitetul de redacție pe adresa: Academia R. S. România, Calea Victoriei nr. 125, București (Secția de științe tehnice).

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de două ori pe an

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
str. Gutenberg nr. 3 bis, sectorul 6, București



F
D

+ 1162

Raktári jelzet

Határidő

K-

Törzslap sz.

Folyóirat címe: Strel. Cerc. Met.

Évf. 1973

Füzet

Db össz.

18 1.c.

8556 Glo

olvasható aláírás

Bp. 196 74/1/18

munkahely

OMKDK 19 r. sz.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tom 18 nr. 1 1973

SUMAR

METALURGIE EXTRACTIVĂ

Pag.

FL. OPREA, O. BOLGIU, M. IENCIU, N. PANAIT, Mecanismul interacţiunilor în sistemul $MeO-CaO-R_2O$ şi influenţa lor asupra extracţiei Al_2O_3 din cenuşile de la termocentrale 3

D. TALOI, P. MOLDOVAN, Studiul echilibrului în sistemul $Pb-Sn-PbCl_2-SnCl_2$ 15

P. MOLDOVAN, Cercetări experimentale privind termodinamica soluţiilor metalice Pb—Au 21

METALURGIE FIZICĂ

N. DRĂGAN, A. CRĂCIUN, MINODORA, IACOB, M. TEODORESCU, Unele aspecte privind influenţa regimului termic la laminare asupra caracteristicilor structurale, mecanice şi tehnologice ale oţelurilor sudabile de construcţie 37

IOANA DIMITRESCU-GROZA, Despre legătura dintre configuraţia electronică şi proprietăţile alamei α 55

ÎNCERCĂRI DE MATERIALE METALICE

L. BOLEANŢU, O. KASTELL, Comparaţie între efectul concentrării tensiunilor la un model plan şi la unul spaţial 63

A. BERNATH, M. TRENDLER, Cercetări asupra durabilităţii la solicitări de contact a oţelurilor de rulmenţi 71

M. RAŢIU, N. FARBAŞ, Cercetări asupra durabilităţii la uzură a metalelor prin încercări cu disc rotativ 83

LUCRĂRI DE SINTEZĂ

D. CIOCLOV, Rezistenţa metalelor la oboseală în medii corosive 97

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 1, p. 1—106, 1973

MECANISMUL INTERACȚIUNILOR ÎN SISTEMUL MeO—CaO—R_2O ȘI INFLUENȚA LOR ASUPRA EXTRACȚIEI Al_2O_3 DIN CENUȘILE DE LA TERMOCENTRALE

FL. OPREA, O. BOLGIU, M. IENCIU și N. PANAIT
Institutul politehnic București

În lucrare sînt prezentate principalele date experimentale privind corelația dintre Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3, precum și modul cum influențează produsele rezultate la sinterizările cenușilor provenite de la arderea cărbunilor bruni asupra randamentului de extragere a aluminei. Se constată că pentru cenușile cu un conținut scăzut de fier sînt realizate condiții optime de sinterizare cînd încărcătura este dozată astfel, încît să se păstreze următoarele rapoarte: $\frac{Na_2O \text{ sau } K_2O}{Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2} = 1$ și $\frac{CaO}{SiO_2} = 2$. În cazul unui conținut ridicat de fier, asemenea dozare nu mai este indicată, datorită greutăților ce apar în special la faza de sinterizare.

1. INTRODUCERE

În cadrul preocupărilor în vederea lărgirii bazei de materii prime pentru industria de aluminiu, un loc important îl ocupă, în condițiile țării noastre, cenușile provenite din arderea cărbunilor bruni în termocentrale. Posibilitatea potențială de prelucrare a acestor materiale nebauxitice este o sarcină deosebit de actuală, avîndu-se în vedere faptul că nu avem rezerve importante de bauxite, care să satisfacă cerințele mereu crescînde ale dezvoltării vertiginoase a metalurgiei acestui metal.

În literatura de specialitate, pentru prelucrarea cenușilor de la termocentrale se cunosc mai multe procedee: alcaline, acide și electrotermice.

Parametrii optimi de valorificare superioară a acestei materii prime se obțin la prelucrarea sa prin metode alcaline, unde sinterizarea joacă un rol primordial.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 1, p. 3—14, 1973

2. CONSIDERAŢII PRIVIND INTERACŢIUNILE DINTRE COMPONENŢI ÎN TIMPUL SINTERIZĂRII

Ţinîndu-se seama de cinetica interacţiunilor principalilor componenţi ai şarjei în timpul sinterizării, s-a căutat să se definească corelaţia dintre Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3 şi modul cum influenţează produsele rezultate asupra randamentului de extragere a aluminei. În felul acesta, printr-o serie de analize termogravimetrice, dilatometrice şi termodiferenţiale, s-a urmărit să se pună în evidenţă principalii compuşi chimici care influenţează în mod direct solubilizarea Al_2O_3 şi măsurile care trebuie luate în vederea preîntîmpinării apariţiei fazei lichide în timpul sinterizării.

Cunoaşterea comportării componenţilor în timpul sinterizării permite îmbunătăţirea parametrilor tehnologici şi economici, reuşindu-se pe această cale obţinerea unor randamente de solubilizare a aluminei cît mai ridicate.

În cercetările experimentale, studierea chimismului procesului de sinterizare şi a compoziţiei fazice a sinterului prezintă dificultăţi deosebite, datorită faptului că o parte din reacţii se desfăşoară în fază solidă la temperaturi sub punctul de topire a încărcăturii, cînd componenţii nu se găsesc în stare de echilibru.

Posibilitatea desfăşurării reacţiilor în stare solidă poate fi explicată dacă se ţine seama de teoriile privind structura elementelor şi a combinaţiilor chimice. Pornind de la aceste premise teoretice, cercetările efectuate asupra reacţiilor care au loc la sinterizare în fază solidă au arătat că produsele rezultate se formează succesiv, în majoritatea cazurilor produsul primar fiind acelaşi, indiferent de raportul dintre componenţii iniţiali [1]. Astfel, de exemplu, în sistemul CaO-Al_2O_3 la început se formează compusul $12CaO.\ 7Al_2O_3$, care se transformă însă lent, cu o schimbare mică a energiei libere, în $CaO.Al_2O_3$ sau $3CaO.Al_2O_3$, în funcţie de excesul celor doi componenţi. Sinterele obţinute conţin în structura lor diferite combinaţii, funcţie de condiţiile de desfăşurare a sinterizării şi de compoziţia încărcăturii.

În genere, în compoziţia lor se găsesc soluţii solide, combinaţii chimice care pot consta din doi sau mai mulţi oxizi diferiţi şi uneori chiar din oxizi liberi.

Prezenţa, comportarea şi domeniile de existenţă a diferiţilor componenţi şi compuşi ai sinterului se pot determina pe baza examinării diagramelor de echilibru şi a reacţiilor chimice care au loc în sistemele: $Na_2O.Al_2O_3$-$Na_2O.Fe_2O_3$; $Al_2O_3.Na_2O$-Fe_2O_3 şi $Na_2O.Al_2O_3$-$Na_2O.Fe_2O_3$.-$-2CaO.SiO_2$ [1].

La sinterizare, în sistemul $Na_2O.Al_2O_3$-$Na_2O.Fe_2O_3$ se formează un şir de soluţii solide care, prin transformări polimorfe în domeniul temperaturilor 450—1050°C, conduc la formarea soluţiei solide $Na_2O.$ $.mAl_2O_3.nFe_2O_3$; aceasta în soluţii alcaline nu se descompune şi provoacă micşorarea randamentului de extracţie a aluminei şi a alcaliilor. Se apreciază că ceilalţi componenţi care pot apărea nu influenţează procesul de leşiere.

Studiul proceselor care au loc la sinterizare în condiţiile industriale este foarte important, deoarece sistemul $Na_2O.Al_2O_3$-$Na_2O.Fe_2O_3$-

-$2CaO.SiO_2$ cuprinde principalele faze componente ale sinterului industrial.

Feritul de sodiu și silicatul bicalcic pot reacționa între ele, conducînd la apariția în sinter a următoarelor faze: un eutectic (cu compoziția de 37% $2CaO.SiO_2$ + 67% $Na_2O . Fe_2O_3$ cu temperatura de topire 1110 ± ± 10°C), un șir de soluții solide (care conțin $2CaO . SiO_2$ și pînă la 10% $Na_2O.Fe_2O_3$) și compușii $2Na_2O.8CaO. 5 SiO_2$ și $2CaO.Fe_2O_3$. Dacă se supune un astfel de material procesului de leșiere, se constată o extracție incompletă a alcaliilor reprezentate prin punctele 1, 2, 3 și 4 din figura 1.

Fazele mai importante care se formează pe latura triunghiului $Na_2O. Fe_2O_3$-$2CaO.SiO_2$ și pe razele care pornesc din vîrful $Na_2O. Al_2O_3$ au fost studiate de Mazel cu ajutorul metodei hidrochimice. Rezultatele obținute sînt prezentate în figurile 2 și 3, unde acești componenți pot fi priviți ca amestecuri de $Na_2O.Al_2O_3$, $Na_2O . Fe_2O_3$ și $2CaO.SiO_2$. În regiunea hașurată pot să apară faze complexe care conțin alcalii sub formă insolubilă. Conform datelor experimentale, se apreciază că, la un conținut ridicat de $Na_2O.Al_2O_3$ în sinter, între $Na_2O.Al_2O_3$ și $Na_2O.Fe_2O_3$ se formează soluții solide, iar interacțiunea dintre $Na_2O.Fe_2O_3$ și $2CaO.SiO_2$ nu poate avea loc.

Mazel presupune că randamentele scăzute de extracție a alcaliilor din sinter se datoresc prezenței fazelor de tipul $mNa_2O.nCaO.pSiO_2$ sau $mNa_2O.nFe_2O_3.pSiO_2$, iar Arakelian a demonstrat că randamentele de extracție scăzute pentru alcalii și alumină sînt cauzate de formarea compușilor $2Na_2O.8CaO.5SiO_2$ și $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$.

După datele din figura 4, cîmpurile de cristalizare ale soluțiilor solide de aluminat și ferit de sodiu sînt limitate de liniile $Na_2O.Al_2O_3$-$-E_1$-E_2-$Na_2O. Fe_2O_3$. Compozițiile a căror cristalizare se termină la linia $E_1—E_2$ conțin $2Na_2O.8CaO.5SiO_2$ și aluminoferit de calciu. Cîmpul de cristalizare pentru $2CaO.SiO_2$ este limitat la $E_1—2CaO.SiO_2—E_2$. Cristalizarea compușilor din acest domeniu se termină în $E_1—E_2$ cu formare de silicat bicalcic și de soluție solidă de aluminat și ferit de sodiu. Aici fazele conțin $2Na_2O.8CaO.5SiO_2$ și soluții solide cu $2CaO.Fe_2O_3$ care nu se descompun prin prelucrare hidrochimică și constituie o sursă importantă de pierderi pentru alcalii și alumină.

Prin urmare, ținînd seama de chimismul proceselor termice care au loc în sistemele amintite, principalele reacții de care depinde în întregime procesul de sinterizare sînt acelea de formare a produselor inițiale, de forma $Na_2O.Al_2O_3$, $Na_2O.Fe_2O_3$ și β-$2CaO.SiO_2$. Una dintre reacțiile de bază se consideră cea de formare a ortosilicatului de calciu ca rezultat al interacțiunii cenușii cu calcarul. Pe baza cercetărilor existente se poate considera că procesele fizico-chimice care conduc la formarea silicaților, a feriților și a aluminaților în șarjă au loc în domeniul de difuzie. Astfel, se poate arăta că, în ansamblu, la baza mecanismului procesului de sinterizare a cenușilor de la termocentrale stau reacții de tipul:

$$A_{\text{fază solidă}} + B_{\text{fază solidă}} \rightarrow AB_{\text{fază solidă}}, \qquad (1)$$

care se pot desfășura în următoarele etape succesive:

— desfășurarea reacțiilor chimice în sisteme complexe cu formare de fază lichidă;

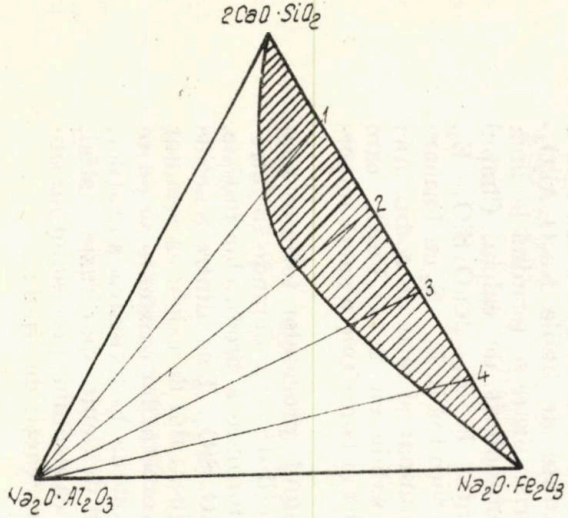


Fig. 1. — Diagrama sistemului $Na_2O.Al_2O_3$-$Na_2O.Fe_2O_3$-2 $CaO.S_iO_2$.

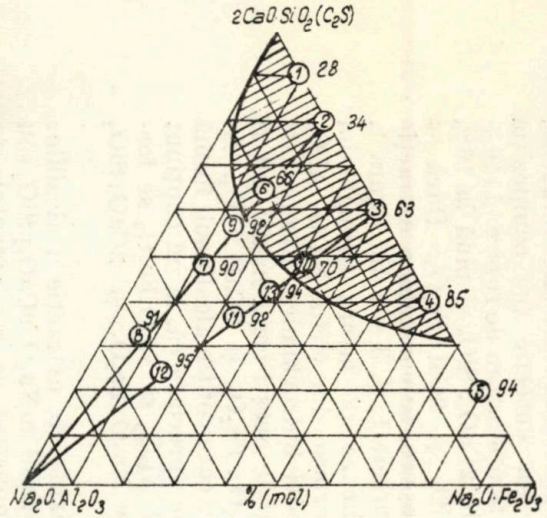


Fig. 2. — Diagrama sistemului $Na_2O.Al_2O_3$-$2CaO.SiO_2$-$Na_2O·Fe_2O_3$.

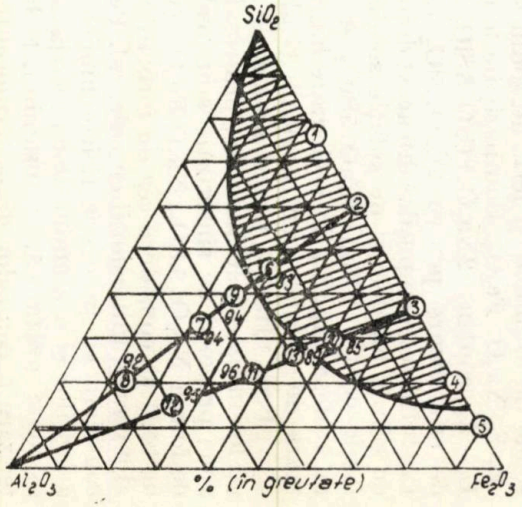


Fig. 3. — Diagrama sistemului

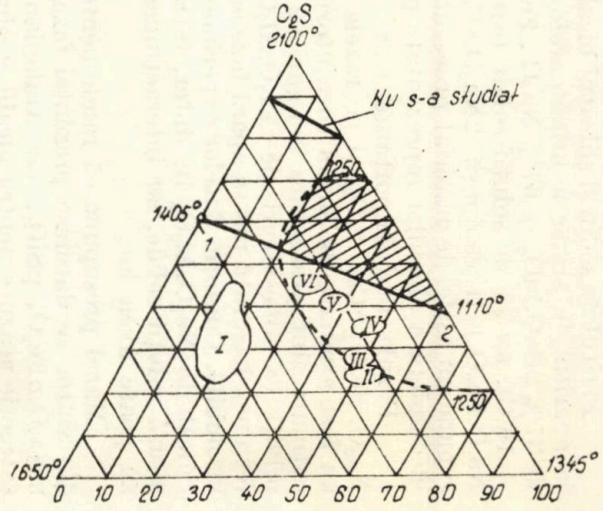


Fig. 4. — Diagrama sistemului

— solubilizarea și difuzia CaO în fază lichidă;

— difuzia CaO prin stratul produselor de interacțiune la particulele utile;

—desfășurarea reacției chimice de interacțiune între particule de calcar și cenușă.

În prezent, pentru evaluarea procesului de sinterizare (în special timpul de menținere) în agregatul rotativ în care au loc reacțiile tipice de forma prezentată anterior se utilizează cu rezultate bune ecuațiile cinetice ale lui Ginstling și Bronstein [2]:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = \frac{K\tau}{\gamma_B^2} \qquad (2)$$

și Karter [3]:

$$\frac{z - [1+(z-1)\alpha]^{2/3} - (z-1)(1-\alpha)^{2/3}}{2(z-1)} = \frac{K\tau}{\gamma_B^2}, \qquad (3)$$

în care

α este gradul de reacționare al produșilor B în timpul τ,

K — constanta vitezei de reacție,

γ_B — raza inițială a particulei de produs B,

z — raportul dintre volumul de produs AB obținut și volumul de material inițial.

Aceste ecuații cinetice se verifică pe multe faze de diferite amestecuri, de exemplu: formarea $2CaO.SiO_2$ din amestec de $CaCO_3$ și SiO_2 la 1350°C, studiul cineticii de formare a silicaților în sistemul $CaCO_3$-SiO_2-CaF_2 la 1200°C, pentru reacția de formare a $Na_2O.Fe_2O_3$ din amestecul de Na_2CO_3 și Fe_2CO_3 la 720 și 820°C.

3. CINETICA SOLUBILIZĂRII SINTERULUI

Solubilizarea oxidului de aluminiu din sinter reprezintă o problemă importantă la producerea aluminei din alte materii prime decît bauxitele. Acest proces, în care intervin multe reacții chimice, a fost studiat de mulți cercetători [4], [5], dar pînă în prezent nu există o părere comună asupra cineticii leșierii. În prezent, acestui proces i se atribuie un mecanism de difuzie sau un mecanism de cinetică chimică. În faza de leșiere se poate considera că particulele de sinter cu raza R se prezintă ca fiind formate din sfere de rază r_0, care conțin în interior părți solide de Al_2O_3, și domenii sferice de rază diferite de la r_0 la R, din care se eliberează substanțele extrase.

Dacă la limita cu raza r_0 are loc reacția chimică $A \rightarrow B$, atunci repartizarea concentrațiilor are loc ca în figura 5.

Substanța A, care are concentrația la granița corpului egală cu C_{AR}, difuzează din masa de bază în soluție, iar la suprafață valoarea concentrației este egală cu C_{Ar_0}. Ca rezultat al reacției se va forma substanța B, cu concentrația la suprafață de C_{Br_0}, difuzînd în direcții opuse. Cîmpul de concentrație în regiunea $r_0 + R$ poate fi stabilit pe baza ecuației dife-

renţiale a difuziei. După cum se arată [2], [6], la o valoare mică a raportului $\frac{\Delta c}{\gamma}$ (Δc — variaţia concentraţiei şi γ — greutatea specifică a materialului extras), ecuaţia diferenţială a difuziei se modifică substanţial, căpătînd următoarea formă:

$$\frac{dc}{dr}\left(r^2\frac{dc}{dr}\right) = 0. \tag{4}$$

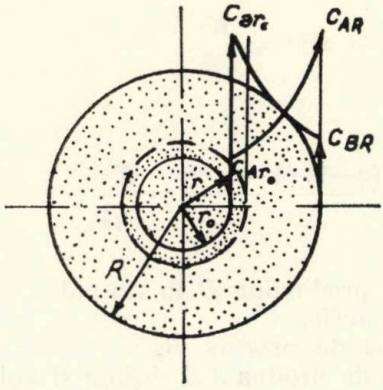


Fig. 5. — Repartizarea concentraţiilor în particula de sinter.

Prin rezolvarea ecuaţiei (4) se obţine ecuaţia de distribuţie a concentraţiei:

$$c = \frac{\frac{C_{AR}}{r_0} - \frac{C_{Ar_0}}{R}}{\frac{1}{r_0} - \frac{1}{R}} - \frac{1}{r}\,\frac{C_{AR}\cdot C_{Ar_0}}{\frac{1}{r_0} - \frac{1}{R}}, \tag{5}$$

în care r este vectorul-rază al punctelor din domeniul $r_0 < r < R$. Avînd în vedere că la graniţa r_0 cantitatea de substanţă care reacţionează se transmite printr-un proces de difuzie, se obţine

$$D_A\left(\frac{dc}{dr}\right)_{r=r_0} = KC_{Ar_0}, \tag{6}$$

în care

D_A este coeficientul de difuzie a substanţei A în mediu poros;

K — constanta de viteză a reacţiei.

Din relaţiile (5) şi (6) se poate determina concentraţia substanţei A la suprafaţa r_0:

$$C_{AR_0} = C_{AR}\,\frac{1}{1 + \varepsilon\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R}\right) + \frac{r_0^2}{R}}, \tag{7}$$

unde

$$\varepsilon = \frac{KR}{D_A}.$$

Considerînd cantitatea de substanță solidă conținută în sfera de rază r_0 echivalentă cu cantitatea de substanță A care reacționează la suprafața r_0, se obține

$$4\pi r_0 K C_{AR_0} = -m\gamma 4\pi r_0^2 \frac{dr_0}{dr}, \tag{8}$$

unde

m este raportul dintre greutățile echivalente ale substanțelor care reacționează.

Rezolvarea ecuației diferențiale (8), folosind și relația (7) pentru condițiile inițiale $t = 0$; $r_0 = R$, duce la

$$1 - \varphi_0 + \left(\frac{1}{6} - \frac{\varphi_0^2}{2} + \frac{\varphi_0^3}{3}\right) = \frac{C_{AR}}{m\gamma} \cdot \frac{Kt}{R}, \tag{9}$$

unde

$$\varphi_0 = \frac{r_0}{R}.$$

Pentru o extracție totală sau cînd $r_0 = 0$, timpul T devine egal cu zero.

Totuși, pentru a calcula valoarea sa, se utilizează și relația

$$1 + \frac{\varepsilon}{6} = \frac{C_{AR}}{m} \cdot \frac{KT}{R}. \tag{10}$$

Din ecuațiile (9) și (10) se obține

$$1 - \varphi_0 + \varepsilon\left(\frac{1}{6} - \frac{\varphi_0^2}{2} + \frac{\varphi_0^3}{3}\right) = \left(1 - \frac{1}{6}\varepsilon\right)\frac{t}{T}. \tag{11}$$

În felul acesta, se poate stabili caracterul cinetic al procesului după criteriul

$$\text{la } \varepsilon \to 0,\ 1 - \varphi_0 = \frac{t}{T}, \text{ regim cinetic,} \tag{12}$$

$$\varepsilon \to \infty, 1 - 3\varphi_0^2 + 2\varphi_0^3 = \frac{t}{T}, \text{ regim de difuzie interioară.} \tag{13}$$

Pe baza interpretării relaţiilor aplicate procesului de extragere a aluminei din sinter cu ajutorul soluţiilor alcaline, fenomenele de difuzie au un rol principal.

4. CONDIŢII DE LUCRU

În lucrările experimentale efectuate s-au utilizat ca materie primă cenuşi de la termocentrala Paroşeni, din care s-a eliminat în prealabil Fe prin metoda de separare magnetică. Ca materiale auxiliare s-au utilizat calcarul de Crăciuneşti şi carbonat de sodiu p.s. În vederea pregătirii şarjei pentru sinterizare, cenuşa şi calcarul au fost aduse la o granulaţie de 0,045 mm, cu o trecere de 80—85% pentru cenuşă şi de peste 90% pentru calcar. Materialele astfel obţinute s-au uscat în etuvă la 200°C şi apoi s-au păstrat în pungi de plastic. S-a urmărit astfel ca particulele de cenuşă şi de calcar să aibă aceleaşi dimensiuni, cunoscînd faptul că, în timpul transformărilor care au loc la reacţiile în fază solidă, procesul de difuzie a ionilor de CaO joacă un rol important.

Pentru procesul de sinterizare şarja a fost dozată respectîndu-se rapoartele molare cunoscute ca optime în cazul prelucrării unor materiale asemănătoare, în vederea obţinerii unui sinter în care componenţii principali să se găsească sub forma aluminatului de sodiu solubil $Na_2O.Al_2O_3$ şi a silicatului bicalcic $\beta\, 2CaO.SiO_2$; pentru aceasta s-au respectat rapoartele

$$\frac{R_2O}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 0{,}85 \text{ şi } \frac{CaO}{SiO_2} = 2 \pm 0{,}02.$$

Aceste rapoarte molare au fost păstrate constante în toate experienţele, indiferent de variaţia Al_2O_3, SiO_2 şi Fe_2O_3 din şarja încărcată. De remarcat faptul că toate experienţele s-au desfăşurat simultan, pentru a exclude unele dificultăţi legate de regimul de încălzire al şarjei şi de răcire al sinterului, eliminîndu-se astfel într-o măsură importantă o serie de elemente care pot acţiona asupra concluziilor generale.

Materialul supus sinterizării a fost în prealabil presat pe o presă hidraulică într-o matriţă, la o presiune de 4 tone, aşa încît, în final, toate probele de formă cilindrică ($\varnothing$ = 25 mm) să aibă aceeaşi înălţime.

Materialul supus comprimării a avut umiditatea naturală. Sinterizarea acestor comprimate a fost efectuată la 1250°C, iar durata de sinterizare din momentul atingerii temperaturii optime a fost de 30 min, pentru a se asigura o durată de menţinere a şarjei în cuptor timp de 2,5—3 ore; datorită condiţiilor existente, a fost nevoie ca materialul supus procesului de sinterizare să fie încărcat în cuptor la aproximativ 900—1000°C.

După expirarea duratei prevăzute la temperatura stabilită, sinterul a fost răcit în cuptor pînă la aproximativ 900°C, timp de 15—20 min. În continuare, răcirea s-a efectuat în aer. Estimarea calităţii sinterului s-a efectuat după aspectul exterior şi după cantitatea de Al_2O_3 extrasă în soluţie.

Pentru leşierea sinterului s-a folosit metoda standard; s-a utilizat un sinter măcinat la o fineţe de 0,25 mm, iar în soluţie s-a dozat carbo-

natul de sodiu și soda caustică mol cu mol, respectiv 0,25 moli pentru un mol de Al_2O_3 din sinter. Raportul $L : S$ a fost 4 : 1, temperatura de solubilizare 60°C și durata de contact a sinterului cu soluția 30 min (pentru etapa 1). Leșierea în a doua treaptă a fost efectuată pe reziduul rămas la prima leșiere.

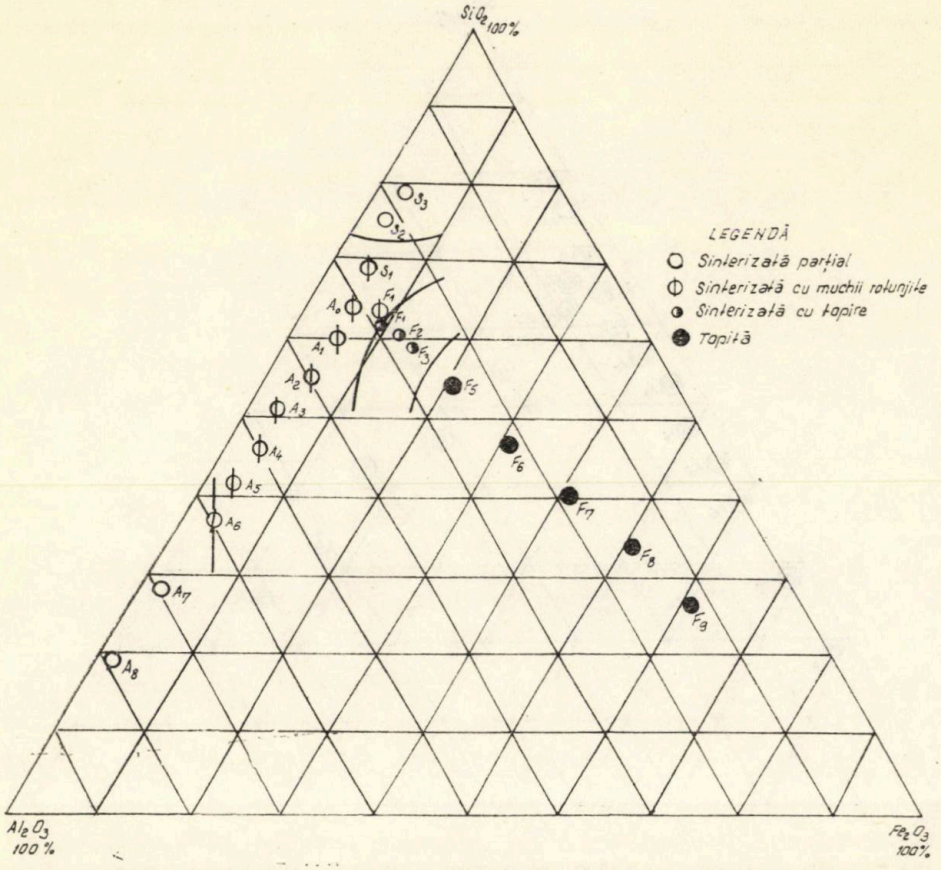


Fig. 6. — Gradul de sinterizare al amestecurilor $Al_2O_3 - SiO_2 - Fe_2O_3 + (CaO + Na_2O + \ldots)$ cu rapoartele molare $\frac{CaO}{SiO_2} = 2$; $\frac{R_2O}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 0{,}85$, preparate pe bază de cenușă de la termocentrale.

5. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI INTERPRETAREA LOR

S-au studiat comportarea probelor de șarje în timpul sinterizării și influența adaosurilor de Al_2O_3, Fe_2O_3 și SiO_2 asupra extracției de alumină în soluție. În legătură cu comportarea probelor în timpul încălzirii, se poate aprecia că toate probele au avut o comportare bună la șoc termic, excepție făcînd proba A_4, care a crăpat în bucăți. Rezultatele și observațiile efectuate în condițiile de sinterizare amintite sînt prezentate în diagramele din figurile 6 și 7.

Se constată că, pentru temperatura optimă de sinterizare în condiţiile realizate în laborator, a existat un domeniu de compoziţii optime pentru realizarea unei sinterizări bune. Acest domeniu ar cuprinde experienţele notate cu S_1, F_1 şi de la A_0 la A_6. Trebuie însă subliniat faptul că rezultatele fazei de sinterizare în condiţiile de laborator (îndeosebi în

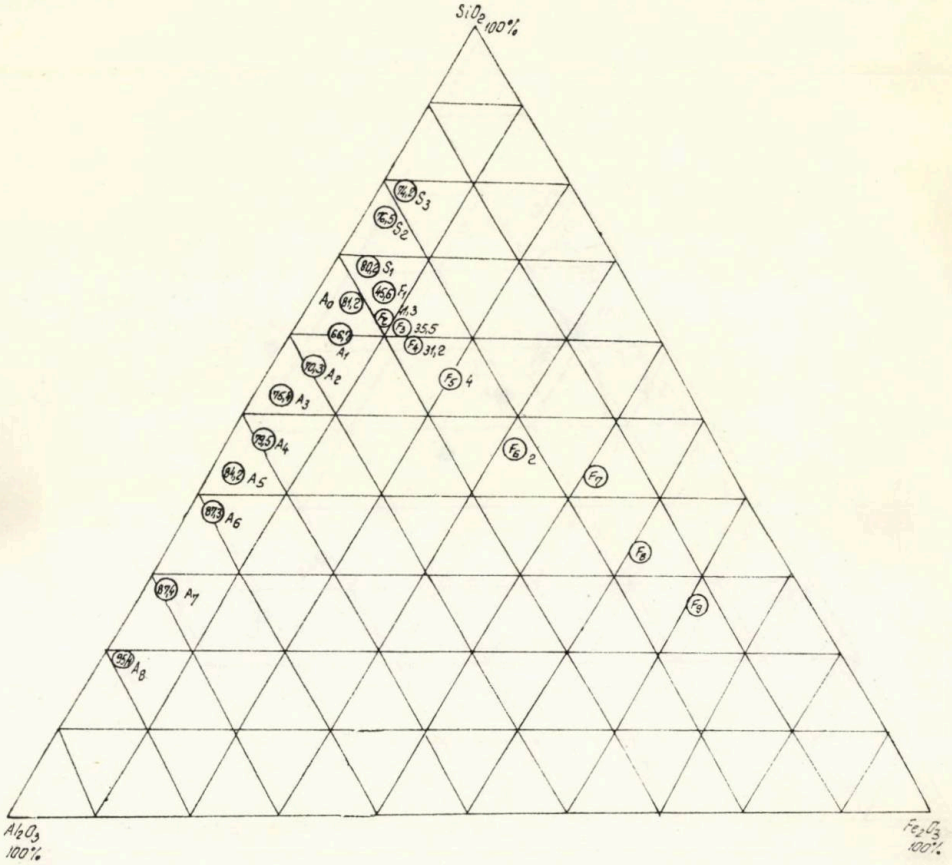


Fig. 7. — Diagrama sistemului $Al_2O_3 . Fe_2O_3 . SiO_2$ (în procente de greutate); cifrele trecute pe diagramă indică extracţia de alumină din sistemul studiat.

condiţiile prezentate) nu pot fi reproduse întocmai în instalaţiile industriale şi chiar în cele pilot. Acest lucru se explică în mare parte prin caracteristicile legate de tipul cuptorului de sinterizare, de regimul termic al lui, de modul de conducere a operaţiei de încălzire. De aceea se poate considera că stabilirea condiţiilor optime de sinterizare în practica industrială se va putea face numai odată cu punerea în funcţiune a instalaţiei uzinale.

Pentru a obţine o imagine mai exactă a comportării probelor în timpul încălzirii, s-au confecţionat în acest scop piramidele Seger pentru fiecare probă în parte. În continuare, probele Seger au fost supuse unei încălziri continue cu o viteză de 5,4°C/min, pînă la temperatura de 1300°C.

Ulterior s-au determinat temperaturile de înmuiere, adică de cădere completă a piramidelor (urmărirea probelor a fost făcută din 50 în 50°C).

Din observațiile obținute se remarcă faptul că, pentru domeniul cu $SiO_2 < 70\%$, diferența dintre temperatura la care începe înmuierea piramidei Seger și aceea la care cade este mai mică cu 30°C. Probele cu

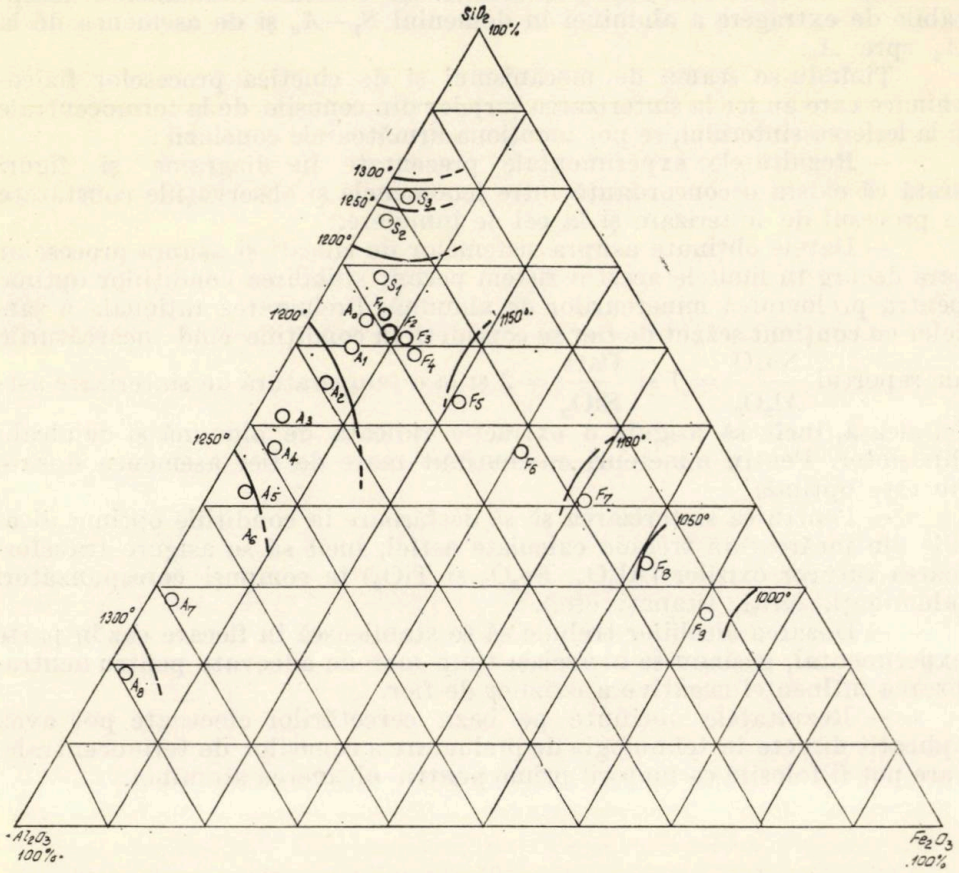


Fig. 8. — Diagrama temperaturilor de înmuiere completă a amestecurilor $Al_2O_3 - SiO_2 - Fe_2O_3 + (CaO + Na_2O + \ldots)$ cu rapoartele molare $\frac{CaO}{SiO_2} = 2$; $\frac{R_2O}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 0{,}85$, preparate pe bază de cenuși de la termocentrale.

mai mult de 70% SiO_2 au, din cauza viscozității mari pe care le-o conferă SiO_2, un interval mai mare de cădere, trecînd de 50%.

Rezultatele acestor determinări sînt redate în diagrama din figura 8.

Se constată că în condițiile încălzirii continue (cu viteza de 5,4°C/min) se conturează un domeniu de temperatură minimă de înmuiere cuprins între 1150 și 1200°C.

Acest lucru arată că în practica industrială ar putea fi posibilă scăderea temperaturii de sinterizare de la 1250 la 1200°C sau chiar mai jos. Sensibilitatea mare la înmuiere (diferența mică dintre temperatura

de început de înmuiere şi cea de înmuiere totală) prezintă necesitatea menţinerii unui interval strîns (<30°C) de sinterizare, ceea ce considerăm că reprezintă o dificultate în procesul industrial.

Probele studiate anterior au fost supuse leşierii în condiţii standard, studiindu-se influenţa adaosurilor de Al_2O_3, SiO_2 şi Fe_2O_3 asupra randamentului de trecere al Al_2O_3 în soluţie. Se constată randamente acceptabile de extragere a aluminei în domeniul S_1-A_0 şi de asemenea de la A_4 spre A_8.

Ţinîndu-se seama de mecanismul şi de cinetica proceselor fizico-chimice care au loc la sinterizarea şarjelor din cenuşile de la termocentrale şi la leşierea sinterului, se pot menţiona următoarele concluzii :

— Rezultatele experimentale prezentate în diagrame şi figuri arată că există o concordanţă între fenomenele şi observaţiile constatate la procesul de sinterizare şi la cel de înmuiere.

— Datele obţinute asupra sistemelor de silicaţi şi asupra proceselor care decurg în limitele acestui sistem permit stabilirea condiţiilor optime pentru prelucrarea minereurilor de alumină. Prelucrarea raţională a şarjelor cu conţinut scăzut de fier se consideră în condiţiile cînd încărcăturile au raportul $\frac{Na_2O}{Al_2O_3} = 1$ şi $\frac{CaO}{SiO_2} = 2$ şi la o temperatură de sinterizare astfel aleasă, încît să asigure o extracţie ridicată de alumină şi de alcalii din sinter. Pentru minereuri cu conţinut mare de fier asemenea dozare nu este optimă.

— Pentru ca sinterizarea să se desfăşoare în condiţiile optime, alcaliile din încărcătură trebuie calculate astfel, încît să se asigure transformarea tuturor oxizilor (Al_2O_3, Fe_2O_3 şi TiO_2) în compuşi corespunzători (aluminaţi, feriţi, titanaţi etc.).

— Dozarea alcaliilor trebuie să se stabilească în fiecare caz în parte experimental, găsindu-se în acelaşi timp metode adecvate pentru neutralizarea influenţei negative a oxizilor de fier.

— Rezultatele obţinute pe baza cercetărilor efectuate pot avea aplicaţii directe în tehnologia de prelucrare a cenuşilor de termocentrale, care pot fi folosite ca materii prime pentru obţinerea aluminei.

BIBLIOGRAFIE

1. I. Kitler, A. I. Lainer, *Nefelinele — materie primă complexă pentru industria aluminiului*, Moscova, 1966.
2. B. V. Bronstein, A. M. Ginstling, Jurn. Prik. Him., *12*, 1870 (1956).
3. M. Brahman, Iv. Kejek, K. Akerman, Ţvet. Met., *3*, 60—66, (1969).
4. V. A. Akselrud, *Teoria extragerii prin difuzie a substanţelor din corpuri poroase*, Lvov, 1959.
5. H. Anavalt, H. W. Rinn, Ind. Eng. Chem., **10**, *9*, 481 (1930).
6. Fl. Oprea, M. Ienciu, Nic. Panait, Revista de chimie *2*, 97—100 (1971).

STUDIUL ECHILIBRULUI ÎN SISTEMUL $Pb-Sn-PbCl_2-SnCl_2$

D. TALOI şi P. MOLDOVAN

În lucrare se studiază termodinamica reacţiei principale din sistemul $Pb-Sn-PbCl_2-SnCl_2$, care prezintă o importanţă deosebită în practica rafinării alcaline a plumbului.

Prin prelucrarea matematică-statistică a datelor experimentale privind echilibrul topiturilor $Pb-Sn$ şi $PbCl_2-SnCl_2$ s-a obţinut o relaţie între raportul de concentraţie (C) şi fracţia molară a Sn (x_{Sn}) utilizată la determinarea funcţiilor $\ln \gamma_{Sn} = f(x_{Sn})$ şi $\ln \gamma_{Pb} = f(x_{Sn})$. De asemenea au fost calculate entropiile libere de exces ($\overline{\Delta G^E_{Sn}}$, $\overline{\Delta G^E_{Pb}}$, ΔG^E).

Relaţiile stabilite se utilizează pentru determinarea conţinutului rezidual de staniu în plumbul rafinat în condiţii industriale, precum şi pentru interpretarea mecanismului interacţiunii dintre topitura metalică şi topitura de cloruri.

1. CONSIDERAŢII GENERALE

Echilibrul dintre aliajele lichide binare $Pb-Sn$ şi topiturile de cloruri stă la baza cercetării procesului de rafinare alcalină a plumbului. În ultimii ani au apărut în literatura de specialitate numeroase informaţii cu privire la practica dezantimonierii alcaline utilizînd amestecul $NaOH + NaCl + NaNO_3$. Îmbunătăţirea parametrilor tehnologici ai procesului, printre care se remarcă reducerea consumului de reactivi pe kg de impuritate eliminată şi micşorarea pierderilor de plumb antrenat sub formă de picături în topitura alcalină, necesită încă studii şi cercetări ale interacţiunilor în sistemul eterogen de topituri.

Obiectul lucrării prezente este studiul echilibrului reacţiei

$$Sn_{[Pb-Sn]} + PbCl_{2\ (\text{în faza de săruri})} = Pb_{[Pb-Sn]} + SnCl_{2\ (\text{în faza de săruri})} \quad (1)$$

din practica dezantimonierii alcaline a plumbului.

2. CERCETAREA TERMODINAMICII INTERACŢIUNII SOLUŢIILOR LICHIDE $Pb-Sn$ CU AMESTECURI DE CLORURI TOPITE

Studiul echilibrului dintre soluţiile metalice binare $Pb-Sn$ şi faza de săruri ($PbCl_2 + SnCl_2$) are la bază determinarea constantei de echi-

libru a reacţiei (1) pe baza valorilor activităţilor termodinamice ale componenţilor în cele două faze :

$$K' = \frac{a_{Pb}}{a_{Sn}} \times \frac{a_{SnCl_2}}{a_{PbCl_2}}. \qquad (2)$$

Calculul constantei reale de echilibru la o anumită temperatură după relaţia (2) necesită determinarea practică a activităţilor Pb şi Sn în soluţii metalice diluate avînd ca solvent plumbul, precum şi a activităţilor termodinamice ale clorurilor de plumb şi staniu în topiturile de cloruri.

Pentru practica industrială a rafinării alcaline a plumbului se pot opera unele simplificări, care nu denaturează rezultatele calculelor. Astfel se consideră că în cazul $SnCl_2$ se respectă legea Henry pe întregul domeniu de concentraţii cercetat ($\gamma_{SnCl_2} = \gamma^0_{SnCl_2}$), activitatea clorurii de plumb este egală cu unitatea ($a_{PbCl_2} \simeq 1$), iar căldurile de dizolvare ale $PbCl_2$ şi $SnCl_2$ în amestecul alcalin sînt egale cu căldurile lor latente de topire.

Reacţia (1) se poate obţine din însumarea reacţiilor :

$$Sn_{(l)} + PbCl_{2(l)} \rightleftharpoons Pb_{(l)} + SnCl_{2(l)} \qquad (3)$$

$$\underline{Sn_{(1\%\ in\ Pb)} \rightleftharpoons Sn_{(l)}\,; \quad \Delta G = -RT \ln \gamma^0_{Sn} \cdot x_{Sn}} \qquad (4)$$

$$Sn_{(1\%\ in\ Pb)} + PbCl_{2(l)} \rightleftharpoons Pb_{(l)} + SnCl_{2(l)}$$

În aceste condiţii, variaţia entalpiei libere se determină astfel :

$$\Delta G^0_{(3)} = \Delta G^\circ_{SnCl_{2(l)}} - \Delta G^\circ_{PbCl_{2(l)}}. \qquad (5)$$

Înlocuind în această relaţie valorile potenţialelor termodinamice izobare de formare a clorurilor de Pb şi, respectiv, Sn :

$$\Delta G^0_{SnCl_{2(l)}} = -85.712 - 20{,}4967\ T \log T + 0{,}15 \cdot 10^{-3}\ T^2 - 0{,}3 \cdot 10^5\ T^{-1} + 91{,}2T \qquad (6)$$

$$\Delta G^0_{PbCl_{2(l)}} = -87.396 - 24{,}61907\ T \log T - 0{,}25 \cdot 10^{-3}\ T^2 - 0{,}3 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 108{,}4T \qquad (7)$$

se obţine, în final,

— pentru reacţia (3) :

$$\Delta G^0_{(3)} = 1684 + 4{,}12237\ T \log T + 0{,}4 \cdot 10^{-3}\ T^2 - 17{,}2T\,; \qquad (8)$$

— pentru reacţia (4) :

$$Sn_{(1\%\ in\ Pb)} \rightleftharpoons Sn_{(l)} \qquad (9)$$

$$\Delta G^0 = -4{,}576\ T \log \gamma^0_{Sn} - 4{,}576\ T \log x_{Sn} = 6{,}132\ T\ [4]. \qquad (10)$$

În final rezultă valoarea entalpiei libere a reacției (1), precum și variația constantei de echilibru cu temperatura:

$$\Delta G^0_{(1)} = 1684 + 4{,}12\ T \log\ T + 0{,}4.10^{-3}\ T^2 - 11{,}07\ T, \tag{11}$$

$$\log\ K = -\frac{\Delta G^0}{4{,}576\ T} = -\frac{368}{T} - 0{,}9 \log\ T - 87{,}4.10^{-6}\ T + 2{,}419. \tag{12}$$

Pe baza considerațiilor făcute și ținînd seama că

$$\gamma_i = a_i/x_i, \tag{13}$$

în care

γ_i este coeficientul de activitate al componentului i în topitură;

a_i și x_i — activitatea și, respectiv, fracția molară a lui i,

se ajunge la

$$K = \frac{x_{SnCl_2} \cdot x_{Pb}}{x_{PbCl_2} \cdot x_{Sn}} \cdot \frac{\gamma_{Pb} \cdot \gamma^0_{SnCl_2}}{\gamma_{Sn}} \tag{14}$$

sau

$$K = \frac{a_{Pb}}{x_{Sn}} \cdot \frac{x_{SnCl_2}}{x_{PbCl_2}} \cdot \frac{\gamma^0_{SnCl_2}}{\gamma_{Sn}}. \tag{15}$$

Dacă se notează

$$A = \frac{a_{SnCl_2} \cdot \gamma^0_{SnCl_2}}{x_{PbCl_2} \cdot \gamma_{Sn}}, \tag{16}$$

relația (15) devine

$$K = \frac{a_{Pb}}{x_{Sn}} \cdot A. \tag{17}$$

Notînd raportul de concentrații

$$C = \frac{x_{SnCl_2} \cdot x_{Pb}}{x_{PbCl_2} \cdot x_{Sn}}\ [3], \tag{18}$$

ecuația (14) ia forma

$$K = C \cdot \frac{\gamma_{Pb}}{\gamma_{Sn}}. \tag{19}$$

Logaritmînd relația (19), se obține

$$\ln\ C = \ln\ K + \ln\ \gamma_{Sn} - \ln\ \gamma_{Pb}. \tag{20}$$

Derivînd ecuaţia (20), se ajunge la relaţia

$$\partial \ln C/\partial x_{Sn} = \partial \ln \gamma_{Sn}/\partial x_{Sn} - \partial \ln \gamma_{Pb}/\partial x_{Sn}, \quad (21)$$

care, împreună cu relaţia Gibbs-Duhem

$$x_{Sn}\, \partial \ln \gamma_{Sn}/\partial x_{Sn} + (1-x_{Sn})\, \partial \ln \gamma_{Pb}/\partial x_{Sn} = 0, \quad (22)$$

formează un sistem de 2 ecuaţii cu 2 necunoscute.

Rezolvarea sistemului conduce la soluţiile:

$$\partial \ln \gamma_{Pb}/\partial x_{Sn} = - x_{Sn}\, \partial \ln C/\partial x_{Sn}, \quad (23)$$

$$\partial \ln \gamma_{Sn}/\partial x_{Sn} = (1-x_{Sn})\, \partial \ln C/\partial x_{Sn}. \quad (24)$$

Relaţiile obţinute fac posibil calculul coeficienţilor de activitate ai Pb şi Sn în soluţiile binare diluate Pb—Sn în echilibru cu topiturile de cloruri.

3. APLICAREA METODICII DE CALCUL TERMODINAMIC AL ECHILIBRULUI REACŢIILOR DE LA RAFINAREA ALCALINĂ A PLUMBULUI

Datele de echilibru ale reacţiei (1) pentru temperatura de 773°K sînt prezentate în tabela 1 [1].

Tabela 1

Nr. exp.	$PbCl_2$ % mol	Pb % at.	Nr. exp.	$PbCl_2$ % mol	Pb % at.
1	99,34	99,41	11	91,25	83,96
2	96,09	94,28	12	88,79	78,54
3	96,14	93,54	13	88,58	75,84
4	95,93	93,15	14	87,83	74,26
5	92,96	87,33	15	87,23	73,96
6	92,57	86,52	16	86,32	70,94
7	92,32	86,45	17	85,70	66,90
8	92,94	86,22	18	85,57	63,64
9	91,91	85,20	19	83,16	60,41
10	90,77	84,47	20	81,52	54,57

Se presupune dependenţa

$$C = \frac{a}{x_{Sn}^n}. \quad (25)$$

Logaritmînd ecuaţia (15), se obţine

$$\log C = \log a - n \log x_{Sn}. \quad (26)$$

Prelucrarea matematică-statistică a datelor experimentale (tabela 2) — metoda analizei regresive — a condus la obținerea ecuației care exprimă dependența raportului de concentrație de fracția molară a Sn în soluții lichide Pb—Sn :

$$\log C = -0{,}59 - 0{,}31 \log x_{Sn}. \tag{27}$$

Tabela 2

$\log C = Y$; $\log x_{Sn} = X$

Notații	X	Y
n	20	20
S	−16,41588	−6,61631
SS	16,82262	2,5543
S^2/n	13,47405	2,18877
SSD	3,34857	0,36553
SP	4,38029	
S_xS_y/n	5,43062	
SPD	−1,05033	
a	−0,33081	
b	−0,31366	
$\bar{x}$	−0,82079	

Deci

$$\ln C = -1{,}355 - 0{,}31 \ln x_{Sn}, \tag{28}$$

iar

$$\partial \ln C/\partial x_{Sn} = -0{,}31/x_{Sn}. \tag{29}$$

Introducînd relația (29) în (21), rezultă

$$-0{,}31/X_{Sn} = \partial \ln \gamma_{Sn}/\partial x_{Sn} - \partial \ln \gamma_{Pb}/\partial x_{Sn} \tag{30}$$

sau

$$-0{,}31 = x_{Sn}\, \partial \ln \gamma_{Sn}/\partial x_{Sn} - x_{Sn}\, \partial \ln \gamma_{Pb}/\partial x_{Sn}. \tag{31}$$

Din ecuația (22) se obține

$$x_{Sn}\, \partial \ln \gamma_{Sn}/\partial x_{Sn} - x_{Sn}\, \partial \ln \gamma_{Pb}/\partial x_{Sn} = -\partial \ln \gamma_{Pb}/\partial x_{Sn}, \tag{32}$$

care, înlocuită în relația (30), dă

$$0{,}31 = \partial \ln \gamma_{Pb}/\partial x_{Sn}. \tag{33}$$

Integrînd ecuația (33), se ajunge la expresia dependenței coeficientului de activitate al Pb de compoziție :

$$\ln \gamma_{Pb} = 0{,}31\, X_{Sn}. \tag{34}$$

În soluţii diluate de Pb în Sn ($x_{Sn} \to 1$; $x_{Pb} \to 0$), din ecuaţia (34) rezultă

$$\ln \gamma^0_{Pb} = 0{,}31 \text{ sau } \gamma^0_{Pb} = 1{,}36.$$

Din relaţiile (29) şi (24), pe baza unor considerente analoage, se ajunge la

$$\ln \gamma_{Sn} = -\int_1^{x_{Sn}} 0{,}31\,(1 - x_{Sn})\,\frac{dx_{Sn}}{x_{Sn}}. \tag{35}$$

Rezolvînd integrala, se obţine

$$\ln \gamma_{Sn} = 0{,}31\,(x_{Sn} - \ln x_{Sn} - 1). \tag{36}$$

Relaţiile (34) şi (36) permit calculul coeficienţilor de activitate ai Pb şi Sn în soluţii diluate în Pb, făcînd posibilă optimizarea parametrilor procesului de rafinare alcalină a plumbului.

De asemenea ecuaţiile obţinute pentru γ_{Sn} şi γ_{Pb} permit determinarea entalpiilor libere de exces:

$$\overline{\Delta G}^E = x_{Sn}\,\overline{\Delta G}^E_{Sn} + x_{Pb}\,\overline{\Delta G}^E_{Pb}, \tag{37}$$

dar

$$\overline{\Delta G}^E_{Sn} = RT \ln \gamma_{Sn}, \tag{38}$$

$$\overline{\Delta G}^E_{Pb} = RT \ln \gamma_{Pb}. \tag{39}$$

În acest fel ecuaţia (37) devine

$$\Delta G^E = RT\,[0{,}31\,x_{Sn}\,(x_{Sn} - \ln \gamma_{Sn} - 1) + (1 - x_{Sn})\,0{,}31\,x_{Sn}] \tag{40}$$

sau

$$\Delta G^E = -\,0{,}31\,RT\,X_{Sn} \ln \gamma_{Sn}. \tag{41}$$

Ecuaţia (41), stabilită din datele de echilibru ale reacţiei (1), oferă posibilitatea interpretării mecanismului de interacţiune dintre atomii Pb—Pb, Sn—Sn, Pb—Sn din topitura metalică diluată participantă în procesul de dezantimoniere a plumbului [5]. De asemenea relaţiile privind dependenţa coeficienţilor de activitate ai Sn şi Pb sînt utile pentru determinarea în condiţiile practicii uzinale a conţinutului rezidual de Sn în plumbul rafinat la sfîrşitul procesului de rafinare alcalină, fiind în bună concordanţă cu datele existente în literatură [2].

BIBLIOGRAFIE

1. W. Jander, H. Streibreich, Zeits. Elektrochem., *43*, 193 (1937).
2. S. K. Das, A. Ghosh, Met. Trans., *3*, 803—806 (1972).
3. C. Wagner, *Thermodynamics of Alloys*, Cambridge, Mass., 1952.
4. R. Hultgren and all., *Selected Values of Thermodynamics Properties of Metals and Alloys*, John Willey & Sons, Inc., New York, 1967.
5. Fl. Oprea, *Teoria proceselor metalurgice. Metale neferoase*, E.D.P., Bucureşti, 1966.

CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND TERMODINAMICA SOLUȚIILOR METALICE Pb-Au *

P. MOLDOVAN

În lucrare s-a efectuat determinarea experimentală a activității și a proprietăților termodinamice parțial-molare și integral-molare în sistemul binar Au-Pb, prin măsurarea forței electromotoare a elementului galvanic:

$$W,\ Pb_{(l)}\ |\ (0{,}583\ LiCl + 0{,}417\ KCl) + 0{,}03\ PbCl_2\ |\ Pb\text{-}Au_{(l)},\ W.$$

Cercetarea a cuprins domeniile de concentrații $x_{pb} = 0{,}4-1{,}0$ și intervalul de temperatură de 450—750°C.
Rezultatele experimentale au confirmat posibilitatea corelării funcțiilor termodinamice cu structura soluțiilor metalice lichide Pb-Au. Pe baza datelor obținute se avansează presupunerea asocierii atomilor de Au cu atomi de Pb în domeniul de concentrații corespunzător compușilor β-Au_2Pb și γ-$AuPb_2$.
De asemenea datele termodinamice confirmă existența acestui tip de asocieri și în domeniul de concentrații corespunzător fazei $AuPb_3$ — compus de natură peritectică, care nu figurează încă pe diagrama de echilibru Pb-Au.
Aplicarea rezultatelor obținute în practica metalurgiei plumbului conduce la optimizarea proceselor pirometalurgice și permite compararea eficienței economice a procedeelor de prelucrare a concentratelor plumboase și de rafinare a Pb în scopul elaborării unor noi tehnologii.

1. SCOPUL LUCRĂRII

Din analiza cercetărilor efectuate pe plan mondial pînă în prezent în domeniul termodinamicii sistemului Au-Pb, rezultă o serie de discordanțe între datele obținute de diferiți cercetători [1]—[16], prin diferite metode sau chiar prin aceleași metode, precum și puncte de vedere diferite în ceea ce privește corelarea proprietăților termodinamice cu structura.

Interesul deosebit pe care-l prezintă soluțiile lichide Au-Pb din domeniul bogat în plumb, în cadrul proceselor de extracție și rafinare a

* Lucrarea reprezintă o parte din teza de doctorat efectuată sub conducerea prof. dr. docent ing. Fl. Oprea la I.P.B.

plumbului, justifică orientarea spre studiul întreprins în lucrarea prezentă în domeniul de concentrații $x_{Pb} = 0,4 - 1,0$ la temperaturi cuprinse în intervalul 450—750°C.

Întrucît, din punct de vedere metalurgic, practic, utilitatea determinării mărimilor parțial-molare relative ($\bar{F}_i^M$, $\bar{H}_i^M$, $\bar{S}_i^M$), a activităților (a_i) și a coeficienților de activitate (γ_i) primează determinării funcțiilor termodinamice integral-molare, în cadrul lucrării s-a utilizat metoda măsurării forței electromotoare a elementului galvanic:

$$W, Pb_{(l)} \mid (0,583\ LiCl + 0,417\ KCl) + 0,03\ PbCl_2 \mid Pb\text{-}Au_{(l)}, W.$$

2. CONDIȚII DE LUCRU

Ca materii prime s-a utilizat un eutectic compus din 44,26% greut. LiCl, 55,74% greut. KCl cu un adaos de 3% at. $PbCl_2$ și metale de puritate ridicată: Pb (99,99%), Au (99,99%).

Determinările experimentale au fost efectuate în instalația construită în cadrul laboratoarelor de metalurgie a metalelor neferoase (fig. 1).

Instalația se compune dintr-un cuptor electric vertical cu rezistență de Kanthal ($R = 20\ \Omega$), pentru celula de măsurare a EMF *, și un cuptor electric vertical cu rezistență de nichelină, pentru topirea probelor de metale și aliaje. Ambele cuptoare au fost prevăzute cu sisteme de măsurare și reglare a temperaturii. În cazul cuptorului pentru măsurarea EMF, acest sistem este compus din termocuplul Pt-PtRh, termostat, galvanometru și termoregulator proporțional; precizia reglării temperaturii $\pm$ 2°C.

Purificarea azotului s-a realizat într-o instalație compusă dintr-un cuptor electric orizontal cu rezistență (care conținea strunjituri de cupru electrolitic) și 3 vase purificatoare înseriate cu KOH saturat în $KMnO_4$, H_2SO_4 și $CaCl_2$.

Pentru măsurarea EMF s-au utilizat două tipuri de celule galvanice de construcție originală (fig. 2 și 3).

Celula galvanică de tipul I a fost utilizată pentru determinările din domeniul bogat în Pb al sistemului Au-Pb ($x_{Pb} = 0,8716$; 0,9181; 0,9355), pentru care gradul de sensibilitate al măsurătorilor era mai ridicat. Pentru aliajele $x_{Pb} = 0,441-0,840$ s-a utilizat elementul galvanic de tipul II, cu 2 electrozi Au-Pb care asigură o productivitate mai ridicată a experimentărilor.

Pentru ambele tipuri de celule s-a acordat o atenție deosebită construcției semielementelor din cuarț, prevăzute cu orificii ($\varnothing = 1-2$ mm), situate deasupra suprafeței metalului sau aliajului, care permit pătrunderea electrolitului în tuburi.

Legătura electrică dintre electrozi și potențiometru s-a realizat cu ajutorul unor fire de wolfram care se dizolvă foarte puțin în alte metale.

Măsurarea temperaturii în celule s-a realizat prin introducerea termocuplului Pt-PtRh (în tub de cuarț) direct în baia de săruri care formează electrolitul.

* Forță electromotoare.

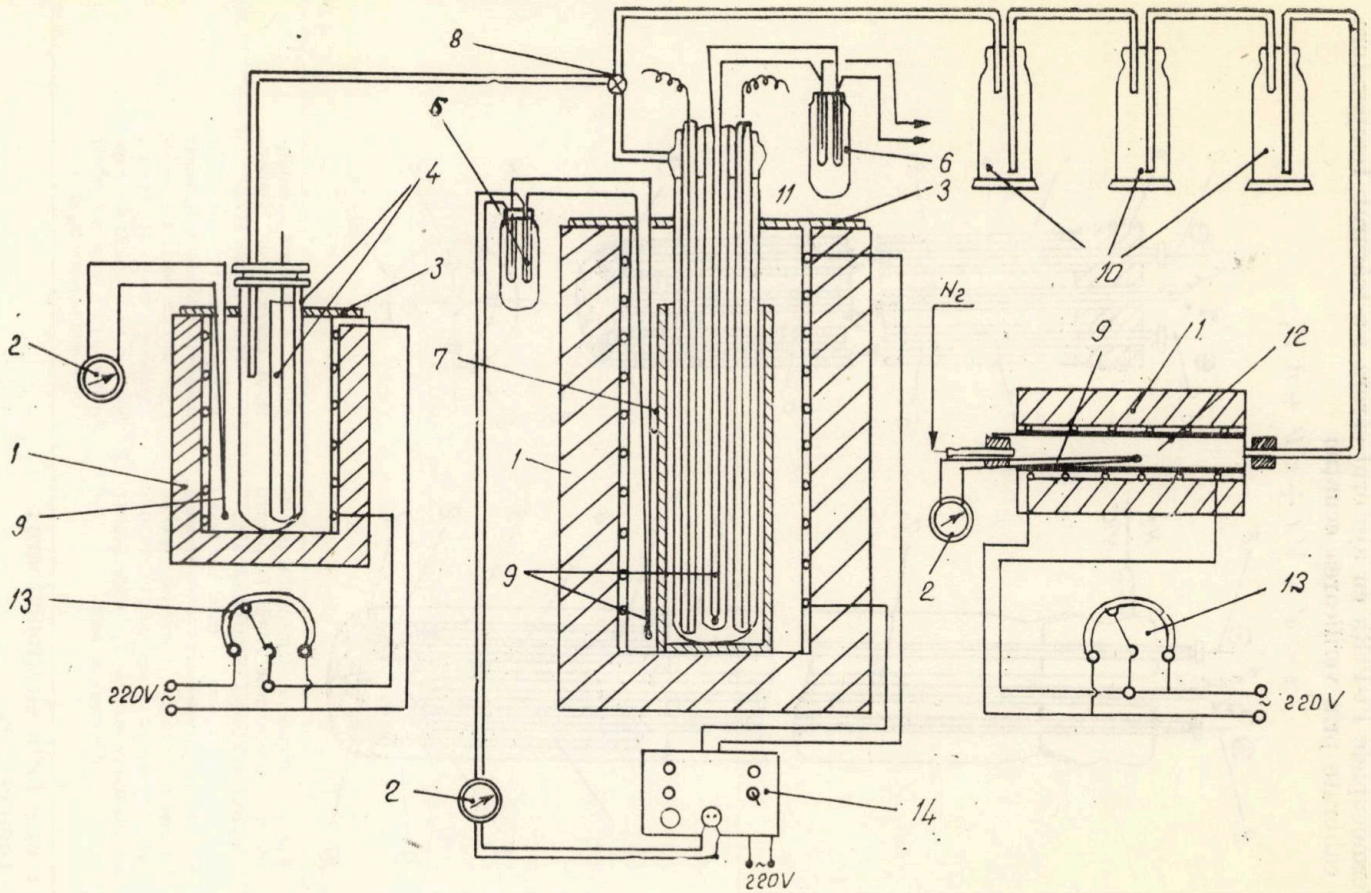


Fig. 1. — Schema instalației pentru cercetarea termodinamică a soluțiilor metalice lichide:

1 — cuptor electric cu rezistență; *2* — galvanometru; *3* — sistem de etanșare; *4* — tub de cuarț sau Pyrex; *5* — *6* — termostate; *7* — creuzet din oțel; *8* — robinet cu 3 căi; *9* — termocuplu Pt—Pt. Rh; *10* — purificator pentru N_2; *11* — celulă galvanică din cuarț; *12* — tub de pyrolan; 13 — autotransformator; *14* — termoregulator proporțional.

Termocuplele Pt-PtRh cu ajutorul cărora s-a măsurat temperatura au fost calibrate prin verificarea ecuației

$$\varepsilon = a' + b' t + c' t^2 + d' t^3,$$

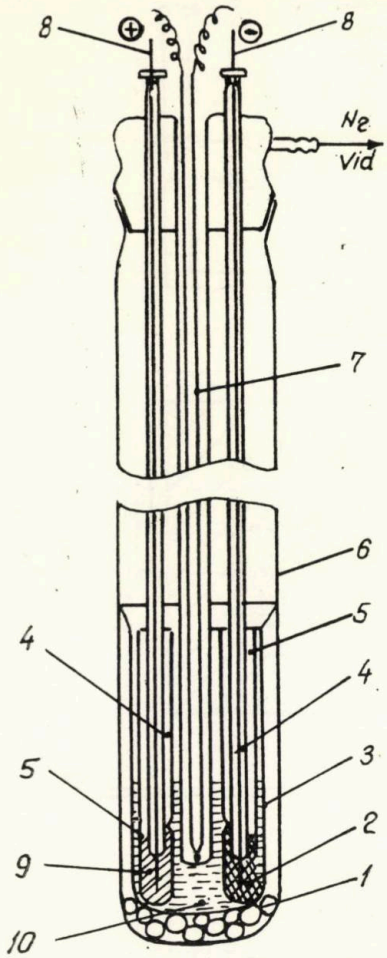


Fig. 2. — Schema elementului galvanic de concentrație (tipul I) pentru măsurarea forței electromotoare: *1* — sfere de porțelan; *2* — metal pur lichid; *3* — tub cuarț cu electrolit; *4* — semielemente din cuarț; *5* — tuburi de cuarț; *6* — tub de reacție din cuarț; *7* — termocuplu Pt—Pt.Rh.; *8* — electrozi de wolfram; *9* — aliaje lichide; *10* — electrolit topit.

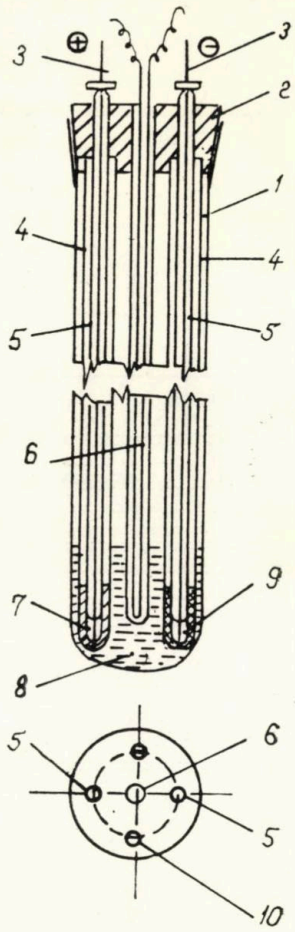


Fig. 3. — Schema elementului galvanic de concentrație (tipul II): *1* — tub de cuarț; *2* — sisteme de etanșare; *3* — electrozi de Wolfram; *4* — tuburi din cuarț; *5* — semieemente; *6* — termocuplu Pt—Pt. Rh; *7* — aliaje lichide; *8* — electrolit topit; *9* — metal pur lichid; *10* — orificiu pentru N_2 și vid.

în care ε este forța electromotoare;

t — temperatura;

a', b', c', d' — constante pentru punctele de topire ale Zn (419,5°C), Sb (630,5°C), Ag (960,5°C), Au (1063°C).

Pentru ambele tipuri de celule, tuburile de reacție au fost introduse în creuzete din oțel pentru termostatare.

Forțele electromotoare din celule au fost măsurate prin metoda compensării, utilizînd un potențiometru tip *R* 307, clasa de precizie 0,015 la $t = 20°C$ din U.R.S.S., un galvanometru cu oglindă de construcție germană ($R_i = 26\ \Omega$, $R_{agr} = 500\ \Omega$; $C_i\ C_a$. $7{,}2 \times 10^{-8}$ A/skt), un element Weston tip „Internationales Weston-Normal-Element" — Made in Chzechoslovakia ($R_i = 250-500-1000\ \Omega$ și $E^0_{20} = 1{,}01864$ V).

3. METODICA DE CERCETARE

Practic, în cazul elementului galvanic utilizat există probabilitatea desfășurării reacției de deplasare

$$Au_{(aliaj)} + Pb^{+z_{Pb}} = Pb_{(aliaj)} + Au^{+z_{Au}} \qquad (1)$$

de la stînga la dreapta, introducînd erori de măsurare. În aceste condiții, concentrația Pb în aliaj crește, iar în topitura de săruri scade și deci valoarea EMF scade sub valoarea nominală, corespunzătoare compoziției aliajului.

În scopul verificării reversibilității celulei galvanice, a existenței conductibilității pur ionice a electrolitului și a rolului reacțiilor de deplasare au fost efectuate o serie de încercări înainte de începerea măsurătorilor. În urma acestor teste, celula s-a dovedit foarte stabilă, manifestînd o foarte slabă abatere a potențialului în decursul unei perioade mari de operație. Relația EMF $= f(T)$ a fost liniară. În plus, analizele chimice efectuate au arătat că există o abatere foarte mică a compoziției aliajelor (0,8—1%) după experimentare față de conținutul inițial. Acestea confirmă practic absența reacțiilor de deplasare.

Atingerea stării de echilibru în sistemul Au-Pb a fost constatată după 16 ore de menținere la temperatura de 450°C. Poziția electrozilor a fost schimbată la anumite intervale de timp și uneori s-a efectuat agitarea topiturii prin mișcarea electrozilor.

Măsurarea EMF s-a efectuat la intervale de cîte 15 min, valoarea EMF fiind considerată ca media aritmetică a celor 3 măsurători. Determinările s-au efectuat atît la ridicarea temperaturii (din 50 în 50°C), cît și la coborîrea acesteia, luîndu-se în calcule valoarea medie a celor două serii de măsurători.

Diferențele constatate între valorile măsurătorilor la ridicarea și, respectiv, coborîrea temperaturii nu au depășit 0,1 mV. Stabilirea echilibrului pentru temperaturile superioare valorii de 450°C s-a realizat în circa 60—80 min.

După experimentare s-a constatat că electrolitul era incolor, ca și la începutul experienței, fapt care a confirmat lipsa solubilității metalelor în amestecul de săruri topite.

4. ANALIZA ȘI INTERPRETAREA REZULTATELOR EXPERIMENTALE

În cadrul experimentărilor a fost studiat un număr de 12 aliaje în intervalul de concentrații $0{,}441 \leqslant x_{Pb} \leqslant 0{,}9355$.

Datele experimentale obținute prin măsurarea EMF pentru cele 12 compoziții în domeniul de temperaturi 450—750°C se dau în figura 4.

Toate soluțiile cercetate se află în domeniul monofazic (lichid) și se caracterizează prin relația liniară dintre EMF și temperatură, în limita erorilor experimentale entropia de amestecare a Pb lichid fiind independentă de temperatură.

Dependența de temperatură a forței electromotoare a fost calculată prin metoda analizei regresiv-liniare și este reprezentată prin ecuațiile din tabela 1.

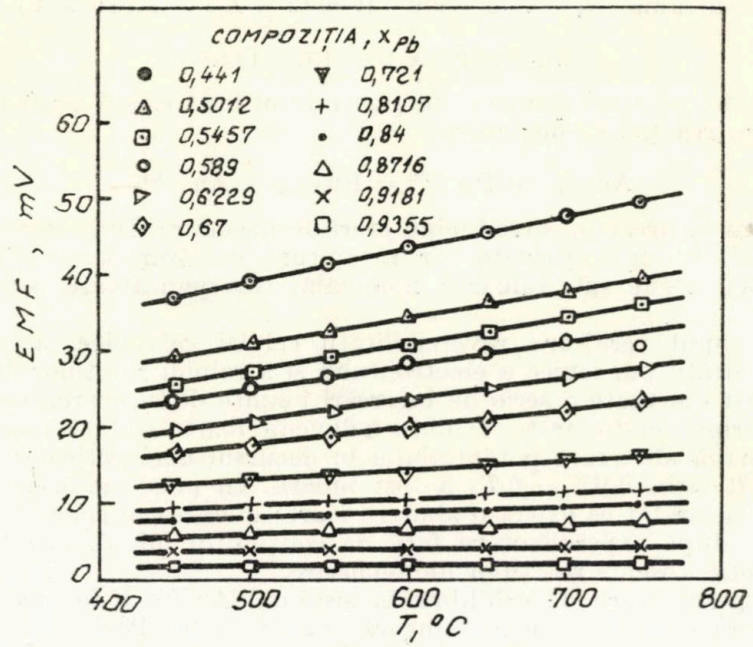


Fig. 4. — Valorile EMF în sistemul Au-Pb.

Tabela 1

Datele experimentale pentru sistemul Pb–Au

Electrod	x_{Pb}	x_{Au}	EMF $= a + b\,T^*$, mV	$10^3\left(\frac{\partial EMF}{\partial T}\right)_{x_{Pb}}$ mV/°K
EPAU–I	0,4410	0,5590	5,92353 + 0,04284 T	42,84
EPAU–II	0,5012	0,4988	4,40768 + 0,03429 T	34,29
EPAU–III	0,5457	0,4543	0,85943 + 0,03436 T	34,36
EPAU–IV	0,5890	0,4110	5,56929 + 0,02563 T	25,63
EPAU–V	0,6229	0,3771	1,43516 + 0,02535 T	25,35
EPAU–VI	0,6700	0,3300	1,88874 + 0,02062 T	20,62
EPAU–VII	0,7210	0,2790	2,58068 + 0,01311 T	13,11
EPAU–VIII	0,8107	0,1893	4,13377 + 0,00751 T	7,51
EPAU–IX	0,8400	0,1600	4,80991 + 0,00460 T	4,6
EPAU–X	0,8716	0,1284	2,89387 + 0,00408 T	4,08
EPAU–XI	0,9181	0,0819	0,17831 + 0,00389 T	3,89
EPAU–XII	0,9355	0,0645	0,00432 + 0,00216 T	2,16

* Toate temperaturile din intervalul 723–1023° se dau în grade Kelvin.

Reacția de electrod în elementul galvanic I, la transferul unui atom-gram de Pb din stare pură în soluția Pb-Au prin scurgerea a n_{Pb} Faraday electricitate pozitivă, de la stînga spre dreapta, este

$$Pb_{(1)} = Pb_{(Au\text{-}Pb)}. \tag{2}$$

Deoarece în experimentări s-a luat Pb pur drept stare standard pentru plumbul din soluția Pb-Au, energia liberă parțial-molară relativă a Pb (F^M_{Pb}), activitatea (a) și coeficientul de activitate (γ) au fost determinate experimental direct din valorile EMF:

$$F^M_{Pb} = RT \ln a_{Pb} = RT \ln \gamma_{Pb} \cdot x_{Pb} = - n_{Pb} \cdot F \cdot EMF. \tag{3}$$

Pentru determinarea entropiei parțial-molare relative a Pb s-au efectuat măsurători de forță electromotoare la diferite temperaturi (450, 550, 600, 650, 700, 750°C), valorile entropiei determinîndu-se din relația

$$S^M_{Pb} = - (\partial F^M_{Pb}/\partial T)_{x_{Pb}} = n_{Pb} \cdot F \cdot (\partial EMF/\partial T)_{x_{Pb}}. \tag{4}$$

Căldurile parțial-molare relative au fost determinate cu ajutorul ecuației

$$H^M_{Pb} = F^M_{Pb} + TS^M_{Pb} = - n_{Pb} \cdot F [EMF - T (\partial EMF/\partial T)_{x_{Pb}}]. \tag{5}$$

În relațiile (6), (7) și (8), semnificația notațiilor este următoarea: F — echivalentul Faraday (23 063 cal/V echiv.); EMF—forța electromotoare a celulei (V); n_{Pb} — numărul de Faraday electricitate necesar pentru transportul a 1 atom g de Pb prin celulă (valoarea lui n_{Pb} s-a luat egală cu 2 pe baza măsurătorilor de electrotransport efectuate de autori).

Pe baza măsurătorilor efectuate au fost determinate proprietățile termodinamice ale Pb în sistemul Au-Pb (tabela 2).

Tabela 2

Proprietățile termodinamice ale Pb determinate din datele experimentale în sistemul Pb-Au la 973° K

x_{Pb}	a_{Pb}	γ_{Pb}	F^M_{Pb} cal/atg	S^M_{Pb} cal/atg °K	H^M_{Pb} cal/atg
0,4410	0,3197	0,72494	−2207	1,97	−290
0,5012	0,4053	0,80865	−1748	1,58	−211
0,5457	0,4418	0,8096	−1581	1,58	− 44
0,5890	0,4743	0,80526	−1444	1,18	−296
0,6229	0,5362	0,86193	−1204	1,17	− 66
0,6700	0,5920	0,88358	−1015	0,95	− 91
0,7210	0,6946	0,96338	− 705	0,61	−111
0,8107	0,7612	0,93894	− 528	0,34	−197
0,8400	0,8012	0,9538	− 429	0,21	−225
0,8716	0,8502	0,97544	− 314	0,19	−129
0,9181	0,9095	0,99063	− 184	0,18	− 9
0,9355	0,9528	1,01849	− 94	0,099	+ 2

Datele experimentale obţinute au condus la determinarea proprietăţilor termodinamice ale Au (tabela 3) în soluţia Au-Pb conform relaţiilor :

$$F^M_{Au} = RT \ln a_{Au} = RT \ln x_{Au} - x_{Au}\, x_{Pb} \cdot \alpha_{Pb} + \int_0^{x_{Pb}} \alpha_{Pb} \cdot dx_{Pb}; \qquad (6)$$

Tabela 3

Proprietăţile termodinamice ale Au în sistemul Pb–Au la 973 ° K

x_{Au}	a_{Au}	γ_{Au}	F^M_{Au} cal/atg	S^M_{Au} cal/atg °K	H^M_{Au} cal/atg
0,05	0,0149	0,2980	−8134	6,56	−1746
0,10	0,0355	0,3550	−6455	5,70	− 909
0,15	0,0618	0,4120	−5383	5,17	− 357
0,20	0,0931	0,4655	−4591	4,65	− 62
0,25	0,1287	0,5148	−3965	4,08	+ 6
0,30	0,1671	0,5570	−3460	3,45	− 107
0,35	0,2073	0,5923	−3043	2,78	− 338
0,40	0,2477	0,6192	−2698	2,48	− 288
0,45	0,2870	0,6378	−2414	2,23	− 242
0,50	0,3222	0,6444	−2190	2,05	− 200
0,55	0,3783	0,6878	−1880	1,77	− 162
0,60	0,4402	0,7337	−1587	1,50	− 128
0,65	0,5071	0,7802	−1313	1,25	− 98
0,70	0,5788	0,8269	−1057	1,01	− 72
0,75	0,6537	0,8716	− 822	0,79	− 50
0,80	0,7302	0,9128	− 608	0,59	− 32
0,85	0,8060	0,9482	− 417	0,41	− 18
0,90	0,8784	0,9760	− 251	0,25	− 8
0,95	0,9438	0,9935	− 112	0,11	− 2

$$H^M_{Au} = - x_{Au} \cdot x_{Pb} \cdot \beta_{Pb} + \int_0^{x_{Pb}} \beta_{Pb} \cdot dx_{Pb}; \qquad (7)$$

$$S^M_{Au} = (H^M_{Au} - F^M_{Au})/T. \qquad (8)$$

Funcţiile α şi β se definesc astfel :

$$\alpha_{Pb} = RT \ln \gamma_{Pb}/(1 - x_{Pb})^2; \qquad (9)$$

$$\beta_{Pb} = H^M_{Pb}/(1 - x_{Pb})^2. \qquad (10)$$

Proprietăţile integral-molare de exces şi proprietăţile integral-molare de amestecare în sistemul Pb-Au (tabela 4) au fost evaluate cu ajutorul ecuaţiilor

$$F^E = (1 - x_{Pb}) \int_0^{x_{Pb}} \alpha_{Pb} \cdot dx_{Pb}; \qquad (11)$$

Tabela 4

Proprietățile termodinamice integral-molare de amestecare și de exces în sistemul Pb-Au la 973°K

x_{Au}	F^M cal/ atg	H^M cal/atg	S^M cal/atg °K	F^E cal/atg	H^E cal/atg	S^E cal/atg °K
0,1	−9578	−175	0,710	−233	−175	0,060
0,2	−8531	−198	1,206	−397	−198	0,205
0,3	−8047	−177	1,563	−509	−177	0,341
0,4	−7846	−192	1,746	−582	−192	0,400
0,5	−7884	−200	1,829	−631	−200	0,443
0,6	−8121	−192	1,815	−648	−192	0,469
0,7	−8509	−168	1,672	−606	−168	0,450
0,8	−9087	−128	1,369	−486	−128	0,368
0,9	−10222	− 72	0,875	−291	− 72	0,225

$$H^E = H^M = (1 - x_{Pb}) \int_0^{x_{Pb}} \beta_{Pb} \cdot dx_{Pb}; \tag{12}$$

$$S^E = (H^E - F^E)/T. \tag{13}$$

$$S^M = S^E - R\,(x_{Pb} \ln x_{Pb} + x_{Au} \ln x_{Au}); \tag{14}$$

$$F^M = F^E + RT\,(x_{Pb} \ln x_{Pb} + x_{Au} \ln x_{Au}). \tag{15}$$

Valorile integralelor din ecuațiile de mai sus au fost calculate prin integrarea grafică a funcțiilor α_{Pb} și β_{Pb} de compoziție.

Măsurătorile prezente de activități la 973°K cu electrolit LiCl-KCl-$PbCl_2$ în sistemul Pb-Au sînt în perfectă concordanță cu valorile determinate de Hager ș.a. [3], la 1000°K, prin metoda EMF cu electrolit PbO-$SiO_{2(l)}$ (fig. 5).

Prin extrapolarea funcției α_{Pb} la $x_{Pb} = 0$ $\alpha_{Pb} \to \alpha^0_{Pb} = RT \ln \gamma^0_{Pb}$, se obține pentru coeficientul limită de activitate a Pb la 973°K valoarea $\gamma^0_{Pb} = 0{,}176$.

Pentru a calcula valoarea γ^0_{Au} s-a integrat funcția α_{Pb} pe domeniul de concentrații $x_{Pb} = 0-1$.

$$x_{Au} \to 0;\ \ln \gamma^0_{Au} = \frac{1}{RT} \int_0^1 \alpha_{Pb} \cdot dx_{Pb}, \tag{16}$$

obținîndu-se $\gamma^0_{Au} = 0{,}245$.

Valorile coeficienților limită de activitate în soluții lichide ideale Au—Pb γ^0_{Pb} și γ^0_{Au} concordă cu datele lui Hager ș.a. [3] la 1200°K (0,24 și, respectiv, 0,25) și cu datele selectate ale lui Hultgren ș.a. [12] (0,17 și, respectiv, 0,3) la 873°K.

Valorile căldurilor integral-molare de amestecare (fig. 6) sînt apropiate de datele lui Hager, dar diferă de valorile determinate de Kleppa [5] într-un domeniu restrîns de temperaturi (100° și mai puțin).

De asemenea, valorile H^M determinate prin măsurători calorimetrice de Kleppa [6] sînt mai negative pentru $x_{Pb} < 0{,}86$ decît valorile determinate în cadrul acestei lucrări. Trebuie remarcat că β_{Pb} a fost considerată ca o funcţie liniară de compoziţie de către Hultgren ş.a. [12] (din datele lui Kleppa [5]) şi astfel rezultatele obţinute pentru H^M nu au o exactitate prea mare, întrucît datele lui Kleppa [5] admiteau corelaţia liniară doar pe domeniul de compoziţii $x_{Pb} = 0{,}21—0{,}75$.

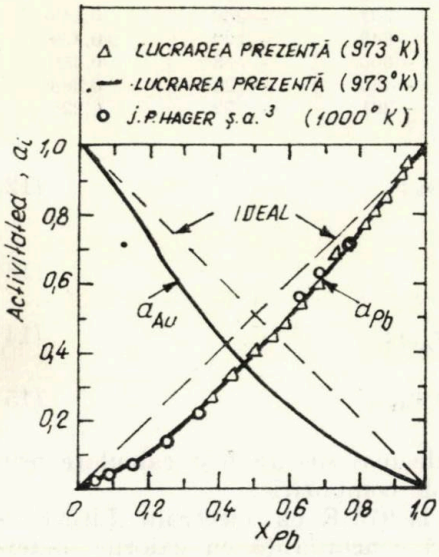


Fig. 5. — Activităţile Pb şi Au în sistemul Au-Pb.

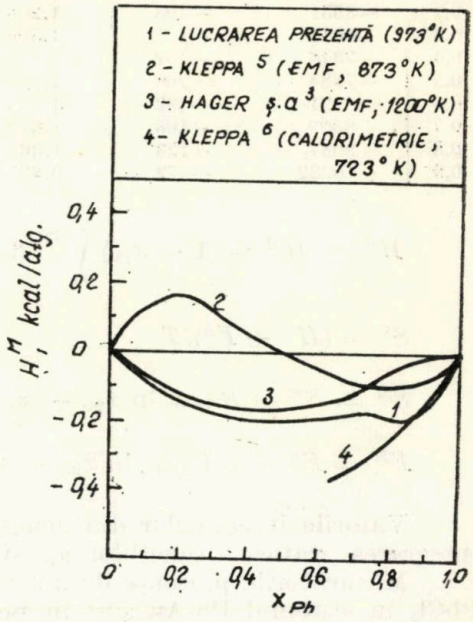


Fig. 6. — Căldura integral-molară de amestecare în sistemul Au-Pb.

5. CORELAŢIA FUNCŢIILOR TERMODINAMICE CU STRUCTURA SOLUŢIILOR METALICE Pb-Au

În aproximaţia de zero a teoriei cvasichimice căldura integral-molară de amestecare pentru sistemul Pb-Au se determină cu ajutorul relaţiei

$$H^M = -\, x_{Au}\, x_{Pb}\, z\mathrm{No}\left[E_{AuPb} - \frac{1}{2}(E_{AuAu} + E_{PbPb}) \right]. \qquad (17)$$

Căldurile integral-molare în sistemul Pb-Au (fig. 5) au valori negative pe tot domeniul de concentraţii şi deci

$$E_{AuPb} > \frac{1}{2}(E_{AuAu} + E_{PbPb}). \qquad (18)$$

Se poate deci afirma că există un număr de legături E_{AuPb} mai mare decît în stare ideală, cu o repartiție aleatoare a atomilor în soluție. Gradul de ordonare în aceste condiții este superior celui corespunzător soluției ideale și, ca urmare, entropia de configurație scade. Aceasta poate fi o consecință a prezenței ordinii apropiate în soluțiile metalice lichide Au-Pb, care la rîndul său reprezintă una din cauzele pentru care aceste topituri nu se supun legilor soluțiilor regulare (cu entropia de exces zero).

Evaluarea ordinii apropiate în soluțiile cercetate s-a efectuat pe baza ecuației parametrului ordinii apropiate

$$\alpha_i = 1 - n_{AB}/x_B \cdot n_i, \tag{19}$$

în care

n_{AB} este numărul mediu de atomi B care înconjură atomul A din sfera I de coordinație;

x — fracția molară a lui B în aliaj;

n_i — numărul total de atomi din sfera i.

Pentru prima sferă de coordinație, parametrul ordinii apropiate se poate estima cu ajutorul primei aproximații a teoriei cvasichimice, considerînd o distribuție neîntîmplătoare a atomilor:

$$H^M \simeq x_A\, x_B\, \lambda \left(1 - x_A x_B \cdot \frac{2\,\lambda}{z\,RT}\right). \tag{20}$$

Din compararea relațiilor (19) și (20) rezultă

$$\alpha_1 = \frac{2\,\lambda}{z\,RT}\, x_A\, x_B \simeq \frac{2\,H^M}{z\,RT}. \tag{21}$$

Relația (21) este valabilă numai dacă se presupune că energia potențială de interacțiune dintre atomi se determină numai din forțele de coeziune dintre atomii vecini cei mai apropiați. În sistemul Pb-Au, H^M și F^E diferă destul de mult ca semn și valoare, deci H^M din relația (21) se înlocuiește cu F^E:

$$\alpha_1 \simeq 2\,F^E/z\,RT \tag{22}$$

și se obțin rezultatele din tabela 5.

Tabela 5

Ordinea apropiată în soluții lichide Pb-Au

Compoziția x_{Pb}	Temperatura °K	Parametrul ordinii apropiate α_1
0,333	973	−0,054
0,667	973	−0,045
0,75	973	−0,039

Pe baza datelor obținute se poate presupune prezența ordinii apropiate în soluțiile lichide Pb-Au de compozițiile corespunzătoare fazelor Au_2Pb, $AuPb_2$ și $AuPb_3$ (mai puțin cunoscută).

Pentru sistemul Au-Pb, funcția $H^M/x_{Au}\,x_{Pb}$ este constantă (fig. 7) pînă la circa $x_{Pb} = 0{,}7$, indicînd o comportare regulară a soluției Au-Pb. Dar pentru domeniul bogat în Pb ($x_{Pb} = 0{,}7-1{,}0$) soluția se abate de la această lege, $H^M/x_{Au}\,x_{Pb}$ avînd o variație liniară.

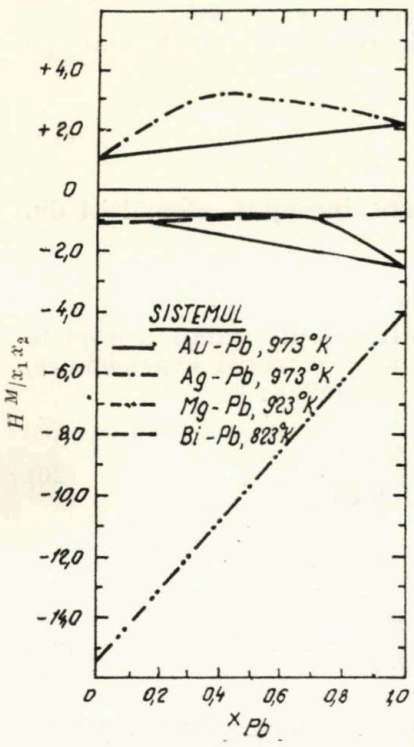


Fig. 7. — Dependența H^M/x_1x_2 de compoziție.

Saltul pentru $H^M/x_{Au}\,x_{Pb}$ în funcție de compoziție se realizează în intervalul $0{,}65 < x_{Pb} < 0{,}75$. Se poate astfel avansa presupunerea că acest salt este determinat de asocierea atomilor de Au cu atomii de Pb, în domeniul menționat, situîndu-se fazele β-Au_2Pb, γ-$AuPb_2$ și $AuPb_3$. Faza $AuPb_3$, care nu figurează încă pe diagrama de echilibru Pb-Au (fig. 8), este un compus de natura peritectică și cristalizează în rețeaua de tipul $\alpha - V_3S$, existența sa chiar în stare lichidă fiind dovedită și prin cercetările termodinamice efectuate în cadrul acestei lucrări.

6. CONSIDERAȚII PRIVIND POSIBILITĂȚILE DE OPTIMIZARE A PROCESULUI DE ELIMINARE A Au LA RAFINAREA TERMICĂ A Pb

Procesul industrial de eliminare a Au din plumbul lichid, prin procedeul Parkess, se bazează pe principiul extracției utilizînd zincul în calitate de reagent de extracție.

Parametrul fundamental urmărit în cadrul acestui proces, de care depinde eficiența sa, este conținutul de Au rămas în plumbul rafinat [17]:

$$x = (\mathrm{Au}) \left[\frac{1}{1 + \dfrac{(\mathrm{Zn})}{(\mathrm{Pb}) \cdot K_0}} \right]^n, \qquad (23)$$

în care

x este cantitatea de Au rămasă în plumb la sfîrșitul procesului;

(Au) — cantitatea totală de Au în plumbul dezantimoniat;

(Zn) — cantitatea de Zn;

(Pb) — cantitatea de plumb;

n — numărul de operații succesive de introducere a Zn în Pb lichid;

$K_0 = [x_{Au}]_{Pb}/[x_{Au}]_{Zn}$ — coeficientul de repartiție a Au între faza de plumb și faza de zinc;

$[X_{Au}]_{Pb}$ și $[X_{Au}]_{Zn}$ — concentrația exprimată în fracții molare a Au în faza de Pb și, respectiv, în faza de zinc.

Desigur, x nu poate fi zero în practică, dar în relația (23) se poate alege o valoare minimă pentru x, cunoscînd numărul de operații succesive de introducere a zincului în baia metalică și determinînd astfel cantitatea minimă de reagent (Zn) necesară pentru desfășurarea procesului în condiții economice avantajoase.

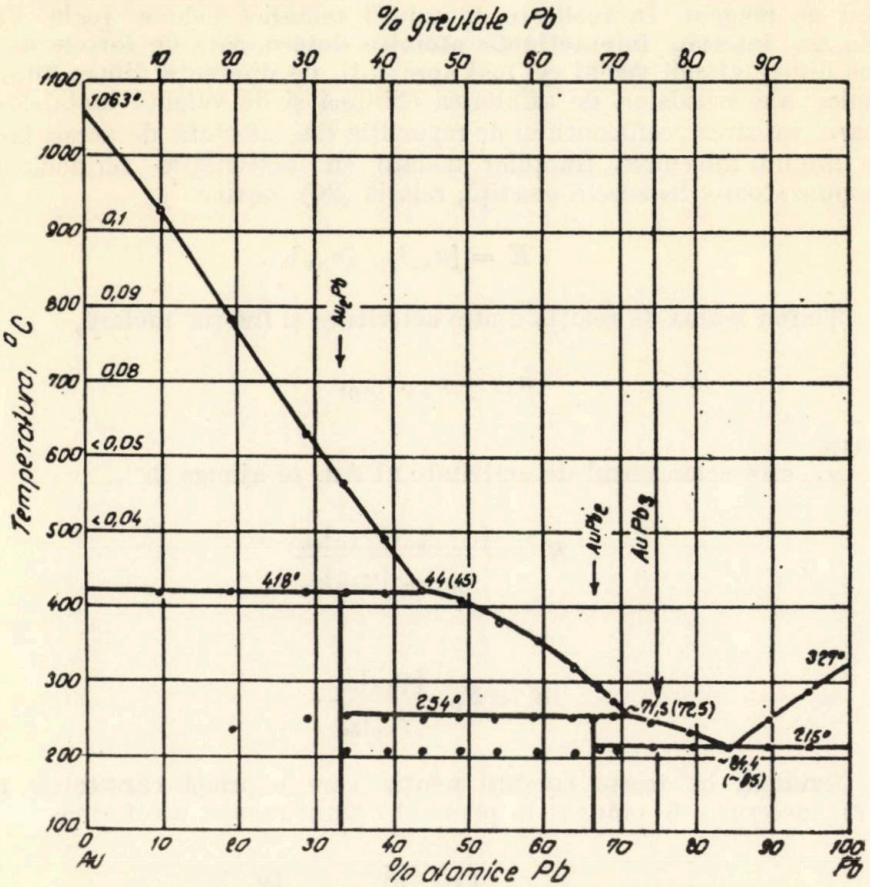


Fig. 8. — Diagrama de echilibru a sistemului Au-Pb.

De obicei, în practica industrială, după introducerea în plumbul dezantimoniat a scoarțelor bogate de recirculare (cu conținut de Zn), se efectuează 2—3 operații de introducere a zincului în baia de plumb.

Considerînd $n = 2$, relația (23) devine, după transformări,

$$(\mathrm{Zn})^2 + 2\,(\mathrm{Pb})\,.\,K_0\,.\,(\mathrm{Zn}) + (\mathrm{Pb}\,.\,K_0)^2\left[1 - \frac{(\mathrm{Au})}{x}\right] = 0 \qquad (24)$$

și soluția ecuației exprimă cantitatea de zinc necesară pentru eliminarea Au din plumbul lichid (pentru x dat):

$$(\mathrm{Zn}) = (\mathrm{Pb})\cdot K_0\left(\sqrt{\frac{(\mathrm{Au})}{x}} - 1\right). \qquad (25)$$

Dar utilizarea coeficientului de repartiţie sub forma

$$K_0 = [x_{Au}]_{Pb}/[x_{Au}]_{Zn} \tag{26}$$

reprezintă o simplificare care este o sursă de eroare în determinarea cantităţii de reagent. În realitate, în soluţii metalice lichide reale Pb-Au şi Zn-Au intervin interacţiunile atomice determinate de forţele de coeziune dintre atomii vecini cei mai apropiaţi, de diferenţa dintre numerele atomice ale metalelor, de afinitatea chimică şi de valenţa metalelor. Ca urmare, valoarea coeficientului de repartiţie este afectată de aceşti factori, care impun înlocuirea fracţiilor molare cu activităţile termodinamice corespunzătoare. În aceste condiţii, relaţia (26) devine

$$K = [a_{Au}]_{Pb}/\,[a_{Au}]_{Zn}. \tag{27}$$

Ţinînd seama de relaţia dintre activitate şi fracţia molară,

$$a_{Au} = x_{Au} \cdot \gamma_{Au}, \tag{28}$$

în care

γ_{Au} este coeficientul de activitate al Au, se ajunge la

$$K = \frac{[x_{Au}]_{Pb} \cdot [\gamma_{Au}]_{Pb}}{[x_{Au}]_{Zn} \cdot [\gamma_{Au}]_{Zn}} \tag{29}$$

sau

$$K = K_0 \cdot \frac{[\gamma_{Au}]_{Pb}}{[\gamma_{Au}]_{Zn}}. \tag{30}$$

Evident, în aceste condiţii relaţia care exprimă cantitatea reală de (Zn) necesar a fi adăugat în plumbul dezantimoniat are forma

$$(Zn) = (Pb) \cdot K_0 \left(\sqrt{\frac{(Au)}{x}} - 1 \right) \cdot \frac{[\gamma_{Au}]_{Pb}}{[\gamma_{Au}]_{Zn}}. \tag{31}$$

Astfel devine necesară determinarea dependenţei coeficienţilor de activitate ai Au de temperatură şi de concentraţie în sistemele binare Pb-Au şi Zn-Au.

Din datele experimentale ale lucrării prezente rezultă că valoarea coeficientului limită de activitate al Au în soluţii binare Pb-Au la 973°K este de $[\gamma^0_{Au}]_{Pb} = 0{,}245$.

În aceste condiţii relaţia (31) devine

$$(Zn) = (Pb) \cdot K_0 \left(\sqrt{\frac{(Au)}{x}} - 1 \right). \tag{32}$$

Pentru temperatura dată și concentrații $[x_{Au}]_{Pb}$, $[x_{Au}]_{Zn}$ și x date se determină consumul practic de reactiv de extracție (Zn) cu ajutorul relației

$$\ln (Zn) = \ln\left[(Pb)\cdot K_0\left(\sqrt{\frac{(Au)}{x}} - 1\right)\right] + \ln\frac{[\gamma_{Au}]_{Pb}}{[\gamma_{Au}]_{Zn}}. \qquad (33)$$

Dar din datele acestei lucrări se poate determina $[\gamma_{Au}]_{Pb}$ pe baza relației

$$\ln\ [\gamma_{Au}]_{Pb} = -\frac{1}{RT}[x_{Au}]_{Pb}\cdot[x_{Pb}]\cdot\alpha_{Pb} + \frac{1}{RT}\int_0^{x_{Pb}}\alpha_{Pb}\cdot d[x_{Pb}] \qquad (34)$$

prin integrare grafică, iar $[\gamma_{Au}]_{Zn}$ din date termodinamice ale soluțiilor binare Zn-Au.

Pe baza relației (33) se determină, în condițiile practicii industriale, parametrii optimi ai procesului de rafinare termică a plumbului lichid: temperatură, consum de reactiv de extracție, numărul de operații succesive (n).

De asemenea relația (33) permite compararea eficienței economice a procedeelor de extracție cu diferiți reagenți și, pe această bază, stabilirea unei tehnologii optime corespunzătoare calității plumbului dezantimoniat obținut în diferite uzine metalurgice:

$$\ln (R) = \ln\left[(R)\cdot K_0\left(\sqrt{\frac{(Au)}{x}} - 1\right)\right] + \ln\frac{[\gamma_{Au}]_{Pb}}{[\gamma_{Au}]_R}, \qquad (35)$$

în care R este reagent de extracție (Zn, Al etc.).

Dacă se consideră un număr mai mare de operații succesive de introducere a reagentului (Zn) în baia de plumb lichid ($n>2$), relația (35) capătă o formă mai complexă și în aceste condiții este necesară utilizarea metodelor moderne de calcul, și în mod deosebit a calculatoarelor electronice cu programare.

BIBLIOGRAFIE

1. A. K. Jena, M. B. Bever, Trans. TMS-AIME, *239*, 1861–1862 (1967).
2. Y. Akira, G. Alzbeta, Trans. Jap. Inst. Metals, **11**, *6*, 419–423 (1970).
3. J. P. Hager, R. A. Walker, Trans. TMS-AIME, *245*, 2307–2312 (1969).
4. J. P. Hager, A. R. Zambrano, Trans. TMS-AIME, *245*, 2313–2317 (1969).
5. O. J. Kleppa, J. Am. Chem. Soc., *71*, 3275 (1949).
6. O. J. Kleppa, J. Phys. Chem., *60*, 446 (1956).
7. O. Kubaschewski, Z. Phys. Chem., *A 192*, 292, (1943).
8. H. Perlitz, Acta et Comment. Univ. Tartuensis, *A 27* (1934).
9. C. Wagner, *Thermodynamics of Alloys*, Cambridge, Mass., 1952.

10. * * * Fiziceskaia himia met. rasplavov, AN SSSR, Sverdlovsk, **18**, *9*, 18 (1969).
11. M. HANSEN, K. ANDERKO, *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Ed., Mc Graw – Hill, New York, 1958.
12. R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON, K. K. KELLEY, *Selected Values of Thermodynamics Properties of Metals and Alloys*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
13. Y. FUJIKI, R. SUGANUMA, T. YOSHIDA, J. Phys. Soc. Japan, *13*, 969 (1958).
14. R. WANG, B. C. GIESSEN, Met. Trans., *2*, 2195–2197 (1971).
15. H. J. WALBAUM, Z. Metallkunde, *35*, 218–221 (1943).
16. O. J. KLEPPA, D. F. CLIFTON, Acta Cryst., *4*, 74, (1951).
17. FL. OPREA, *Teoria proceselor metalurgice*. Metale neferoase, E.D.P., Bucureşti, 1966.

UNELE ASPECTE PRIVIND INFLUENȚA REGIMULUI TERMIC LA LAMINARE ASUPRA CARACTERISTICILOR STRUCTURALE, MECANICE ȘI TEHNOLOGICE ALE OȚELURILOR SUDABILE DE CONSTRUCȚIE

N. DRĂGAN, A. CRĂCIUN, MINODORA IACOB și M. TEODORESCU

Este prezentată influența regimului termic de încălzire și de laminare asupra caracteristicilor produselor plate din oțeluri de construcții. Cercetările s-au efectuat pe oțeluri tip 52 cu adaosuri, în diferite proporții, de azot, vanadiu, niobiu, titan și aluminiu.

Rezultatele obținute evidențiază importanța deosebită pe care o au asupra caracteristicilor oțelurilor de construcție nu numai temperatura de sfîrșit de laminare, ci și temperatura și durata de încălzire pentru laminare.

1. INTRODUCERE

Problema obținerii unor oțeluri sudabile de construcție cu limita de curgere ridicată este aparent rezolvată, cel puțin din punct de vedere teoretic, întrucît alierea oțelului tip 52 cu adaosuri mici de azot, vanadiu, niobiu, titan ș.a. asigură obținerea unei limite de curgere de peste 40 kgf/mm^2 sau chiar de pînă la 50 kgf/mm^2 [1]. Totuși realizarea practică a unor asemenea oțeluri, care să îndeplinească și condițiile impuse pentru reziliență și pentru temperatura de tranziție, atrage după sine o serie de dificultăți. Astfel, creșterea limitei de curgere cu 1 kgf/mm^2 în urma efectului de precipitare este însoțită de o creștere a temperaturii de tranziție la rupere fragilă cu 2,5°C conform datelor din lucrarea [2] sau, respectiv, cu 5—10°C după datele din lucrarea [3]. Din contra, în cazul că îmbunătățirea rezistenței se realizează nu ca efect al precipitării, ci prin finisarea granulației feritice, creșterea limitei de curgere cu 1 kgf/mm^2 este însoțită de o scădere a temperaturii de tranziție cu 6—7°C [2], [3].

Pornind de la aceste premise, atenția cercetătorilor s-a îndreptat în ultimii ani cu predilecție asupra obținerii unor proprietăți ridicate de rezistență prin finisarea granulației, realizată prin controlul parametrilor termici ai procesului de laminare [3]—[6] sau prin stabilirea foarte judicioasă a parametrilor tratamentului de normalizare [7], [8].

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 1, p. 37—53, 1973

Efectuarea unor cercetări în această direcţie a apărut necesară şi din următoarele considerente:

1) utilizarea unor parametri ai regimului de încălzire pentru laminare şi ai procesului de laminare foarte diferiţi în diversele unităţi siderurgice, în funcţie de dotarea existentă, în condiţiile inexistenţei unor date care să indice influenţa variaţiei largi a temperaturii de încălzire pentru laminare (1100—1300°C), a duratei de menţinere la încălzire (3—8 h) şi a temperaturii de sfîrşit de laminare (950—750°C) asupra structurii şi a caracteristicilor mecanice ale produselor laminate;

2) posibilitatea stabilirii unor regimuri tehnologice de laminare controlată care să permită obţinerea tablelor cu grosimea de 5—20 mm (sau a unor profile cu secţiuni echivalente) cu caracteristici mecanice şi tehnologice în stare laminată echivalente celor obţinute după normalizare, evitîndu-se în modul acesta tratamentul de normalizare sau, respectiv, asigurînd fabricaţia acestor produse şi la uzinele ce nu au în dotarea lor instalaţii de tratament termic.

Cercetările privind influenţa parametrilor termici ai procesului de laminare asupra structurii şi a proprietăţilor mecanice ale oţelurilor obţinute în stare laminată sau în stare normalizată au fost efectuate pe probe din trei tipuri de oţeluri, elaborate într-un convertizor de 2 t cu suflare de oxigen, compoziţia chimică a oţelurilor fiind prezentată în tabela 1. În aceeaşi tabelă se prezintă de asemenea punctele critice, punctajul ereditătii granulaţiei austenitice şi puritatea şarjelor experimentale.

Primele două tipuri de oţel alese pentru experimentări sînt, după compoziţia chimică, echivalente cu oţelurile din fabricaţia unor firme producătoare de table groase din oţeluri sudabile cu rezistenţă ridicată. De exemplu, oţelul 52-VN este echivalent oţelului de marcă FB50AK (R.F.G.), asimilat şi în fabricaţia de la Combinatul siderurgic Galaţi şi standardizat sub denumirea de OCS3, iar oţelul cu simbolul 52-NbN este echivalent oţelului de fabricaţie americană YSW-70 [1]. Oţelul cu azot şi conţinut scăzut în vanadiu (0,03%) este echivalent cu oţelurile de fabricaţie americană V-50... V-65 sau, respectiv, AWV-50... AWV-65 [1], făcînd parte din categoria de oţeluri folosite la fabricaţia conductelor petroliere conform normelor API.

Şarjele experimentale, elaborate în convertizorul de 2 t, au fost turnate în lingouri de 170 kg. Lingourile au fost laminate în ţagle de 65 × × 65 mm, în intervalul de temperaturi cuprinse între 1150 şi 850°C, ţaglele constituind în continuare probele de cercetare pe care s-au făcut diversele încercări.

2. INFLUENŢA PARAMETRILOR TERMICI AI LAMINĂRII ASUPRA STRUCTURII

Pentru stabilirea dependenţei granulaţiei feritice de parametrii încălzirii şi de temperatura de sfîrşit de laminare, ţaglele au fost încălzite la diverse temperaturi (1100, 1200, 1300°C), cu diverse durate de menţinere la încălzire (2; 3,5; 5 şi 6 h), şi au fost laminate apoi cu un acelaşi grad total de reducere, la platină de 12 mm. Pentru fiecare variantă de încălzire au fost încercate următoarele temperaturi de sfîrşit de laminare: 700, 750, 800, 850, 900 şi 950°C. Răcirea după laminare s-a efectuat în aer.

Tabela 1

Compoziția chimică, temperatura punctelor critice de transformare, punctajul ereditații granulației austenitice și puritatea șarjelor experimentale

Nr. crt.	Simbol oțel	Conținutul în elemente, %										Puncte critice, °C				Punctajul grăuntelui austenitic ereditar	Suma punctajului incluziunilor pe cîmpurile cele mai impure
		C	Mn	Si	S	P	Al	V	Nb	N	Ti	Ac_1	Ac_3	Ar_3*	Ar_1		
1	52—VN	0,14	1,28	0,32	0,015	0,015	0,05	0,10	—	0,015	0,01	711	868	767 700	600 400	7	3—3,5
2	52—NbN	0,15	1,30	0,33	0,036	0,020	0,02	—	0,03	0,015	0,03	704	834	753 674	600 450	7	4—5
3	52—vN	0,14	1,64	0,33	0,034	0,034	0,05	0,03	—	0,025	0,03	700	854	774 735	600 473	8—9	4—5

* La numărător sînt date valorile punctelor critice Ar_3 și Ar_1 pentru cazul răcirii probelor cu viteza de 5°C/h (răcire cu cuptorul), iar la numitor valorile pentru cazul răcirii în aer.

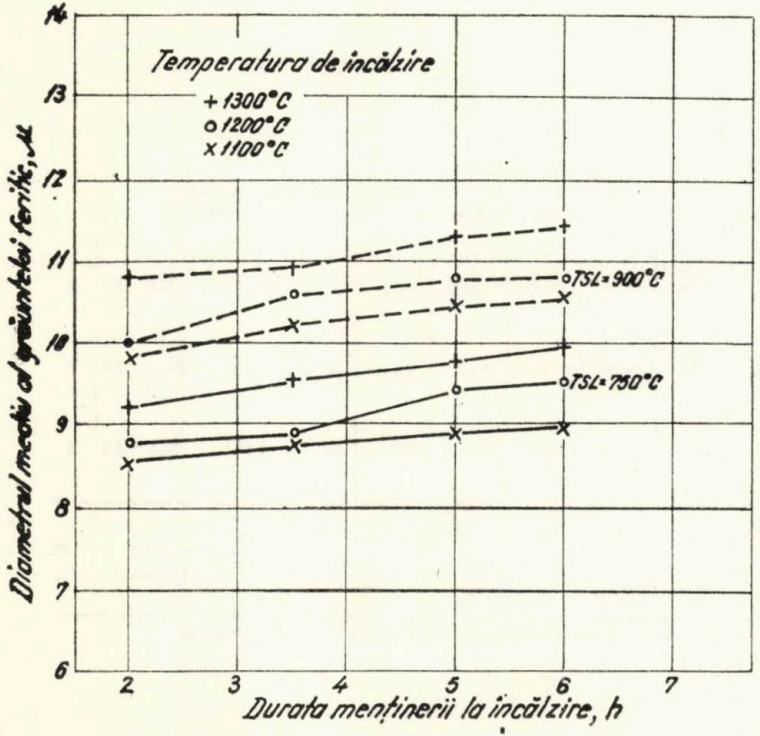


Fig. 1. — Variația mărimii grăuntelui feritic în oțelul 52-VN în funcție de parametrii încălzirii și de temperatura de sfîrșit de laminare.

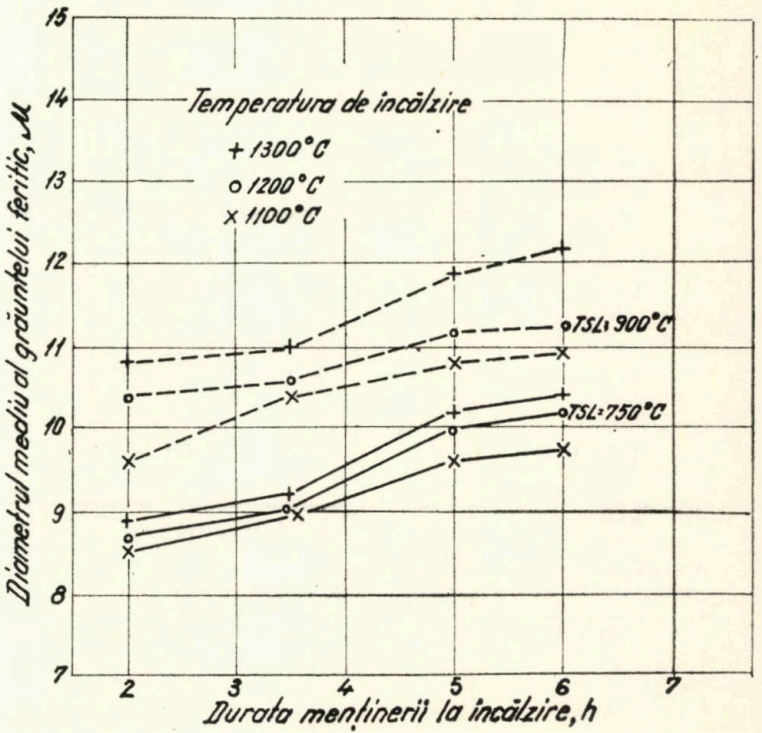


Fig. 2. — Variația mărimii grăuntelui feritic în oțelul 52-NbN în funcție de parametrii încălzirii și de temperatura de sfîrșit de laminare.

Mărimea grăuntelui feritic, determinată prin măsurarea pe micrografiile efectuate la mărirea de 500 : 1 a diametrului a 100... 300 grăunți pentru fiecare variantă de încălzire și pentru temperaturile de sfîrșit de laminare de 750 și, respectiv, 900°C, este prezentată în figurile 1—3. Variația granulației feritice, funcție de parametrii încălzirii și de celelalte temperaturi de sfîrșit de laminare, s-a apreciat prin compararea unor micrografii reprezentative.

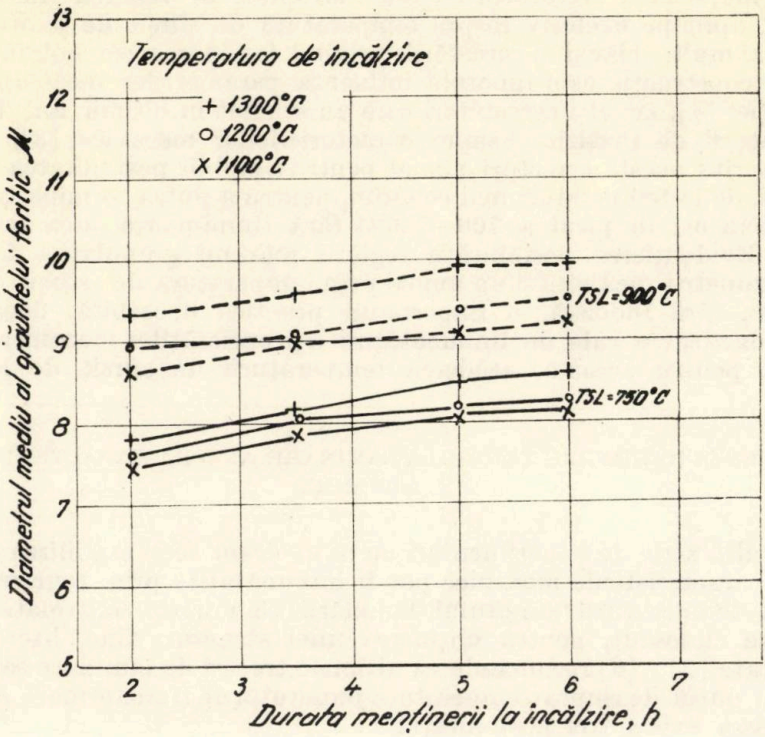


Fig. 3. — Variația mărimii grăuntelui feritic în oțelul 52-vN în funcție de parametrii încălzirii și de temperatura de sfîrșit de laminare.

Analiza datelor obținute arată că influența cea mai puternică asupra mărimii grăuntelui feritic o manifestă temperatura de sfîrșit de laminare. În ordine descrescătoare urmează influența temperaturii de încălzire pentru laminare și apoi durata de menținere la încălzirea pentru laminare. Cu toate acestea, cumulînd influența temperaturii de încălzire și a duratei de menținere la încălzire, efectul total poate, în anumite cazuri, să depășească efectul temperaturii de sfîrșit de laminare asupra finisării granulației feritice (fig. 4 *a* și *b*).

Datele obținute prezintă o importanță deosebită, deoarece permit obținerea unor relații cantitative (natural, de ordin informativ, întrucît ele variază de la o șarjă la alta) cu privire la mărimea grăuntelui feritic obținut după laminare. Astfel, se poate observa că după încălziri de scurtă durată la temperaturi mai coborîte (2 h la 1200°C) se poate obține în

urma laminării cu temperatura de sfîrşit de laminare de 850°C o granulaţie feritică de acelaşi ordin de mărime sau chiar mai fină decît în cazul temperaturii laminării la circa 750°C, dar după o încălzire la temperaturi mai ridicate sau cu menţineri mai îndelungate.

Importanţa practică a acestor constatări apare şi mai clar dacă se va menţiona şi faptul că, deşi este foarte bine cunoscută influenţa granulaţiei feritice asupra caracteristicilor mecanice, totuşi pînă în prezent atenţia majorităţii cercetătorilor s-a îndreptat, în vederea finisării granulaţiei, aproape exclusiv înspre temperatura de sfîrşit de laminare [9], [10]. Mai mult, chiar şi în cercetările privind laminarea controlată a oţelurilor de construcţie este ignorată influenţa parametrilor încălzirii asupra granulaţiei [4], iar alţi cercetători care au studiat în ultimii ani influenţa temperaturii de încălzire asupra caracteristicilor mecanice [3], [5], [6] au întreprins aceste cercetări numai pentru a stabili posibilitatea începerii laminării de la temperaturi mai coborîte, pentru a putea termina laminarea la temperaturi în jurul a 700—750°C fără timpi-pauză prea mari între treceri. Evidenţierea posibilităţii reglării mărimii granulaţiei feritice şi prin parametrii încălzirii şi nu numai prin temperatura de sfîrşit de laminare are, fără îndoială, o importanţă practică deosebită, deoarece ea poate constitui o cale de îmbunătăţire a proprietăţilor mecanice fără a impune, pentru aceasta, scăderea temperaturii de sfîrşit de laminare.

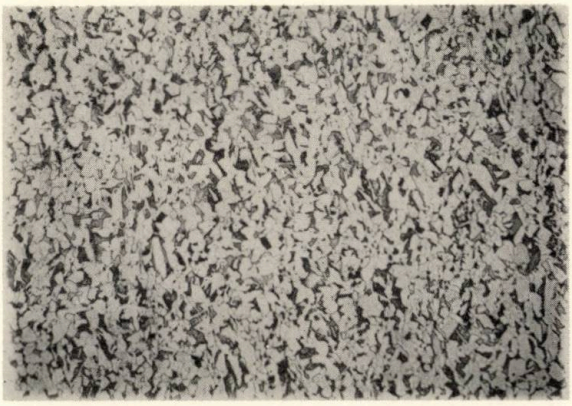
3. INFLUENŢA REGIMULUI TERMIC LA LAMINARE ASUPRA CARACTERISTICILOR MECANICE

O altă serie de experimentări au avut drept scop stabilirea gradului în care caracteristicile mecanice pot fi îmbunătăţite prin reglarea încălzirii şi a temperaturii sfîrşitului laminării (laminare controlată). După cum este cunoscut, pentru obţinerea unei structuri fine, literatura de specialitate [2]—[6] recomandă ca ultimele treceri de laminare să se efectueze cu puţin deasupra temperaturii punctului de transformare Ar_3. Pentru aceasta există trei posibilităţi:

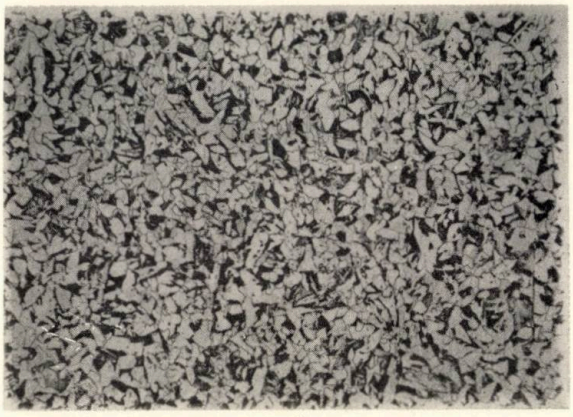
1) Laminarea pînă la o anumită grosime intermediară, răcirea pe calea cu role şi apoi laminarea finală. Această tehnologie este nefavorabilă în special la tablele groase, deoarece micşorează mult productivitatea. În condiţiile uzinale corespunzătoare, tablele pot fi scoase din fluxul de producţie în timpul răcirii, astfel încît în pauzele de laminare pot fi laminate alte table. În modul acesta se obţine însă o structură necorespunzătoare, alcătuită din grăunţi fini şi grăunţi mari, formaţi în timpul pauzei pentru răcire şi nesfărîmaţi la ultimele treceri.

2) Tablele se laminează cu reduceri mici şi treceri multe, astfel că se obţine temperatura finală dorită fără întreruperea laminării. Şi în cazul acestei variante se micşorează productivitatea, dar structura se obţine mai uniformă şi mai fină decît la primul procedeu.

3) Se micşorează diferenţa de temperatură între începutul şi sfîrşitul laminării printr-o încălzire a bramelor la o temperatură mai scăzută, astfel că laminarea se poate termina la o temperatură finală coborîtă, fără a fi necesare pauze mari care să micşoreze productivitatea laminorului.



a



b

Fig. 4. — Granulația feritică a probelor din oțelul 52-NbN după : *a* — încălzirea timp de 2 h la 1200°C și laminare cu temperatura de sfîrșit de laminare de 850°C și *b* — încălzirea timp de 6 h la 1300°C și laminare cu temperatura de sfîrșit de laminare de 750°C. Atac Nital 2% (×100).

Întrucît nici o tehnologie care conduce la micşorarea productivităţii nu este acceptabilă pentru uzinele care nu au o rezervă de capacitate, s-a apreciat că cea mai raţională este varianta a 3-a. În acest sens au şi fost efectuate experimentările de faţă.

Platbenzi cu grosimea de 25 mm încălzite la 1100, 1200 sau, respectiv, 1300°C (cu durata de menţinere la încălzire de 2; 3,5; 5 sau 6 h) au fost laminate prin trei sau patru treceri în platbenzi cu grosimea de 12 mm. Timpii-pauză între treceri au fost astfel variaţi, încît pentru fiecare variantă de încălzire au fost obţinute temperaturi de sfîrşit de laminare de 700, 750, 800, 850, 900 şi 950°C. Răcirea după laminare s-a făcut în aer liniştit.

Valorile caracteristicilor mecanice obţinute pe platbenzile laminate în diverse variante sînt prezentate în tabelele 2—4. Cu toate că dispersia valorilor obţinute este destul de mare (valorile proprietăţilor depind, în afara parametrilor laminării, de segregaţia compoziţiei chimice, de gradul de puritate, de geometria epruvetelor, de modul de încercare ş.a.), totuşi sensul variaţiei lor în funcţie de parametrii cercetaţi se desprinde suficient de clar.

a) Oţelul 52-VN

După cum era de aşteptat, temperatura de sfîrşit de laminare (TSL) marchează o influenţă sensibilă asupra proprietăţilor de rezistenţă, variaţia limitei de curgere fiind aproape direct proporţională cu variaţia acestei temperaturi (fig. 5). Între valorile obţinute în cazul TSL de 700°C şi TSL de 900°C se înregistrează o diferenţă de circa 5 kgf/mm². Rezistenţa la rupere este mai puţin sensibilă la variaţia TSL, totuşi şi în cazul ei cele mai ridicate valori au fost obţinute pentru temperatura de 700°C.

O influenţă la fel de însemnată asupra limitei de curgere o manifestă, în cazul menţinerilor de lungă durată, temperatura de încălzire pentru laminare. Pentru ilustrare, în figura 6 se prezintă rezultatele obţinute pentru încălzirea timp de 6 h la 1100, 1200 şi, respectiv, 1300°C şi laminarea cu TSL între 750 şi 950°C. Încălzirea la 1300°C determină obţinerea unei limite de curgere cu circa 3 kgf/mm² şi, respectiv, cu circa 5 kgf/mm² mai mare decît după încălzirea la temperaturile de 1200 sau, corespunzător, de 1100°C. În cazul menţinerilor la încălzire de 2—3,5 h, valorile rezistenţei sînt de acelaşi ordin de mărime, indiferent de temperatura de încălzire.

Între variaţia temperaturii de sfîrşit de laminare şi a limitei de curgere, pe de o parte, şi variaţia mărimii grăuntelui feritic, pe de altă parte, se constată o bună corelaţie. La menţinerea celorlalte condiţii constante, odată cu coborîrea TSL grăuntele feritic se obţine tot mai fin, fapt ce conduce la creşterea limitei de curgere. Din contra, îmbunătăţirea limitei de curgere în urma creşterii temperaturii de încălzire pentru laminare nu poate fi explicată prin finisarea granulaţiei, deoarece grăuntele feritic creşte, la menţinerea celorlalţi parametri constanţi, odată cu creşterea temperaturii de încălzire.

În lucrarea [6] Drevermann explică variaţia în acest fel a limitei de curgere prin modul de comportare a nitrurilor de vanadiu în timpul încălzirii şi, ulterior, în timpul laminării. La temperaturi mai mari de

Tabela 2

Valorile caracteristicilor mecanice ale probelor din oțelul 52-VN laminate în diverse condiții de încălzire și de temperaturi de sfîrșit de laminare

Timp de încălzire h	TSL °C	Caracteristici mecanice după încălzire la temperatura de:														
		R_c kgf/mm²			R kgf/mm²			A_5 %			KV, kgfm (epruvete longitudinale)					
											la 20° C			la −40 °C		
		1100	1200	1300	1100	1200	1300	1100	1200	1300	1100	1200	1300	1100	1200	1300
2	700	46,3	—	—	59,5	—	—	22,6	—	—	13,6	—	—	4,1	—	—
	750	43	41,3	38,6	53,4	58	57	28	23	23,2	14,1	10,8	3,3	3,5	0,7	0,6
	800	43,3	42	42,7	55,6	55,8	56,2	23,2	21,3	24,8	13,4	12,6	10,4	3,4	0,7	0,7
	850	42,5	38,0	41,5	51	54,3	55	26	22,4	24,4	15,6	12,7	9,6	2,4	0,8	0,8
	900	41,5	41,7	42,5	55,8	55,2	55,8	25	22,2	24,6	13,6	10,4	5,5	2,2	0,7	0,7
	950	—	41,2	40,2	—	54,3	55	—	24	24	—	10,4	10,1	—	0,8	0,7
3,5	700	45	—	—	54	—	—	28	—	—	15,7	—	—	6,9	—	—
	750	41	38,3	43	51	53	54,4	23,5	23,4	24	15,1	15,8	11,8	6,0	0,9	0,7
	800	41	40	39	53	54	53,5	30	24	24,5	14,4	14	11,8	8,4	0,8	0,7
	850	40	40	39,3	52,4	53	55,2	28,2	26	24	13,2	12	6,4	6,5	0,6	0,6
	900	38,7	38,7	40,2	50,8	52,3	53,5	28,7	26	24	11,5	6,1	7	1,9	0,9	0,8
	950	—	37,5	39	—	53,4	52,2	—	21,3	20,2	—	12,8	3,9	—	0,7	0,6
5	700	43,5	—	—	55,4	—	—	25	—	—	13,8	—	—	0,8	—	—
	750	41,2	43,7	42,2	53	58,5	54,5	29	21	25,3	15,8	—	14,2	7,8	0,5	1,7
	800	40,2	45	47,3	51,2	53	52	26	25,6	23	15	12,5	11,8	6,9	1,1	1,1
	850	37,5	41	42,5	51	56	54,8	28,5	26	24	15,1	12,1	10	3,4	0,7	0,7
	900	36,5	39,7	38,8	51	52,7	50,2	28,6	27,5	24,2	5,3	10,8	8,8	3,8	0,7	1,0
	950	—	37,3	39,5	—	54,2	54	—	24,5	24,5	—	10	7,6	—	0,7	0,8
6	700	43,2	—	—	55,3	—	—	26,6	—	—	15,3	—	—	2,0	—	—
	750	39,5	40,5	44,7	51	53,6	58	29,7	21,8	24,8	14,2	13,8	12,7	3,4	1,8	1,2
	800	38,7	43,5	44,0	52,2	57	54,5	29,3	26,6	24	16	12,1	11,4	9,5	0,8	0,9
	850	37,8	41,8	42,5	52,5	57,2	53	28,2	21,5	25,4	15,6	12,0	11,2	4,9	1,1	0,7
	900	37,3	38,6	41,2	51	61	55,5	26,6	22,2	23,5	13,8	10,6	11,3	1,9	0,9	0,6
	950	—	37,3	39,3	—	55,5	60,8	—	25,5	27,6	—	8,7	11,0	—	0,4	0,5

Tabela 3

Valorile caracteristicilor mecanice ale probelor din oțelul 52-NbN laminate în diverse condiții de încălzire și de temperaturi de sfîrșit de laminare

Timp de încălzire h	Temp. de sfîrșit laminare °C	Caracteristici mecanice după încălzire la temperatura de:														
		R_c kgf/mm²			R kgf/mm²			A_5 %			KCV, kgfm (epruvete longitudinale)					
											la 20 °C			la −40 °C		
		1100	1200	1300	1100	1200	1300	1100	1200	1300	1100	1200	1300	1100	1200	1300
2	700	43,3	—	—	57,3	—	—	30,7	—	—	9,2	—	—	2,6	—	—
	750	40,7	42	40	54,2	56,5	55,5	30,6	29	29	9,6	9,1	6,2	3,6	2,9	0,8
	800	39,5	40	39	54,6	54	55,5	26,7	28,7	29	10,6	9,6	8,6	2,4	1,0	0,8
	850	39,5	39,5	38,5	54,4	54	54,7	26,3	29	28,2	9,1	8,1	5,5	2,6	0,9	0,6
	900	37,7	40	39	53,3	53,3	54,5	26,5	27	26,5	9,7	7,3	5,1	1,9	0,7	0,6
	950	—	37	39	—	52	55,5	—	23,5	26	—	5,8	3,5	—	0,6	0,6
3,5	700	43,6	—	—	56,2	—	—	25,6	—	—	9,6	—	—	3,6	—	—
	750	41,6	41	42	54,3	55	55	26	27	26,3	9,1	7,6	8,0	3,1	2,1	0,9
	800	39,6	41	38,2	53,4	54,3	53,7	26,5	27	29	10,3	7,8	5,9	2,4	1,4	0,8
	850	35,7	39	39	52,1	54	54	25	28	26,5	9,5	7,0	5,7	2	1,0	0,7
	900	36,3	39	38	53,1	56	54	26	28	25,7	8,7	5,0	5,5	0,7	0,6	0,5
	950	—	38	38	—	53,5	54	—	27	27	—	5,2	5,0	—	0,6	0,5
5	700	46,8	—	—	60,8	—	—	28,2	—	—	9,6	—	—	4,0	—	—
	750	46	40,3	39	59,8	53,4	53	27,8	27,6	26,2	9,5	9,5	7,1	4,2	1,1	0,7
	800	40,1	40	40,3	54,4	52,8	56	26,7	27,5	29,4	9,0	8,3	5,6	3,5	0,9	0,7
	850	40,1	39	39	54,8	52,6	54,5	28,6	27,6	27	8,9	6,4	4,7	2,4	0,8	0,4
	900	36,5	37,8	39,6	52,1	53,3	56,7	25,3	27,8	25	8,6	6,7	4,2	2,0	0,7	0,6
	950	—	39,5	38,7	—	54,0	52,2	—	26,7	25,2	—	8,1	4,6	—	1,4	1,2
6	700	42,5	—	—	54	—	—	28	—	—	10,7	—	—	2,3	—	—
	750	42,5	40	40,5	55,5	54,5	54,5	29,5	28,7	27,5	11	7,3	8,5	2,9	0,8	0,6
	800	40,5	38,5	38,5	54	51,5	53	26	27,5	25	11,2	10,5	7,4	1,4	1,8	0,9
	850	39	38,5	38,5	54	53,5	54	27	27,5	26,3	10,4	7,1	6,2	1,4	0,8	0,8
	900	40	36,5	39	52,5	51	55,5	26	28	28	8,3	6,9	5,1	0,7	0,7	0,8
	950	—	37,5	39	—	53	54,5	—	27	26	—	4,3	3,5	—	0,6	0,6

Tabela 4

Valorile caracteristicilor mecanice ale probelor din oțelul 52-vN laminate în diverse condiții de încălzire și de temperaturi de sfîrșit de laminare

Timp de încălzire h	TSL °C	Caracteristici mecanice după încălzire la temperatura de:														
		R_c kgf/mm²			R kgf/mm²			A_5 %			KV, kgfm (epruvete longitudinale)					
											la 20 °C			la — 40° C		
		1100	1200	1300	1100	1200	1300	1100	1200	1300	1100	1200	1300	1100	1200	1300
2	700	38	—	—	53,1	—	—	29	—	—	8,8	—	—	9,0	—	—
	750	38	41,8	45,7	53,2	56,6	60,4	30,5	28	25	10	7,8	3,2	5,0	1,8	0,5
	800	37	41,8	46,7	52,5	54,6	62,4	29	30	24	10	6,7	3,7	4,6	1,9	0,4
	850	37	40,1	43,1	54,3	54,1	60,4	30	26,0	25	10,5	6	2,6	4,6	3,7	0,6
	900	35	36,5	42,2	54	56	60,7	28,8	29	23,6	8,7	5,3	4,1	2,8	1,7	0,6
	950	—	37,2	41,2	—	56,6	56,8	—	24,5	24,5	—	4,1	4,8	—	0,9	0,4
3,5	700	39,7	—	—	53,5	—	—	29,5	—	—	10,6	—	—	3,9	—	—
	750	38,6	39	40,7	53,4	54,6	55,7	22,7	28,5	25,8	10,6	7,3	4,6	4,2	1,2	0,6
	800	38,8	40,2	40,8	53,6	54,4	57,6	26,7	29	28,6	9,7	6,0	4,5	3,8	1,9	0,6
	850	40,6	41,8	37,8	53,5	53,5	56,8	26,2	32,7	26	11,3	7,3	3,9	3,6	1,1	0,6
	900	42,2	40,8	37,1	53,3	53,6	56,3	28,1	30,2	28,4	10,2	7,9	4,7	1,4	1,0	1,0
	950	—	40,8	34	—	53,2	56	—	29	28,2	—	5,1	4,3	—	0,7	0,7
5	700	36,8	—	—	52,8	—	—	25,8	—	—	10,3	—	—	4,1	—	—
	750	40,5	37,8	41,8	53,6	53,4	59	29	23,6	24,2	10,4	10,1	4,1	3,2	—	0,5
	800	38,5	37,2	42,2	52,3	52	58	29,3	26,6	27	10,1	8,8	3,9	2,7	3,8	0,9
	850	39	37,8	40,5	53,4	53,7	58,7	30	29,7	25,5	9,5	7,8	4,5	3,5	1,6	0,6
	900	38	36,3	40,5	52,4	52,7	58,6	28	29	23,5	8,8	9,9	5,0	2,4	1,2	0,8
	950	—	36,8	40,3	—	53,1	57	—	28	24	—	6,7	3,2	—	1,1	0,8
6	700	42	—	—	54,8	—	—	25	—	—	9,4	—	—	4,6	—	—
	750	39,5	41,2	41,2	53,6	53,2	56,8	27,7	28	25,5	9,5	9,2	4,7	3,7	2,3	0,7
	800	38,3	42,7	39,5	53,7	55,6	55,6	27,3	26	26,5	9,4	8,9	3,3	3,9	2,1	0,8
	850	38,5	42,1	41,5	53,6	54,4	58,2	26,4	25,7	22	10,8	8,0	3,6	2,2	0,9	1,0
	900	37	40,2	42,5	53,2	53,3	58	28,4	26	26	9,7	7	5,9	1,5	1,0	0,9
	950	—	36,7	37,4	—	53,5	56	—	24,5	26,5	—	6,8	5,8	—	0,9	0,7

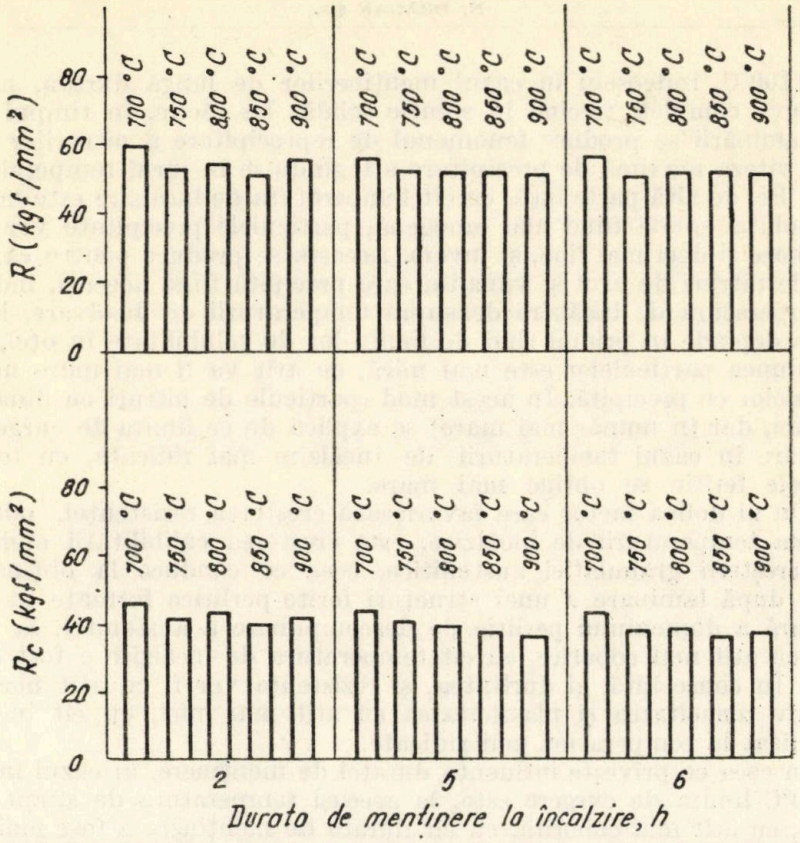


Fig. 5. — Valorile rezistenței la rupere și ale limitei de curgere ale oțelului 52-VN încălzit la 1100°C (2 ; 5 și 6 h) și laminat cu diferite temperaturi de sfîrșit de laminare.

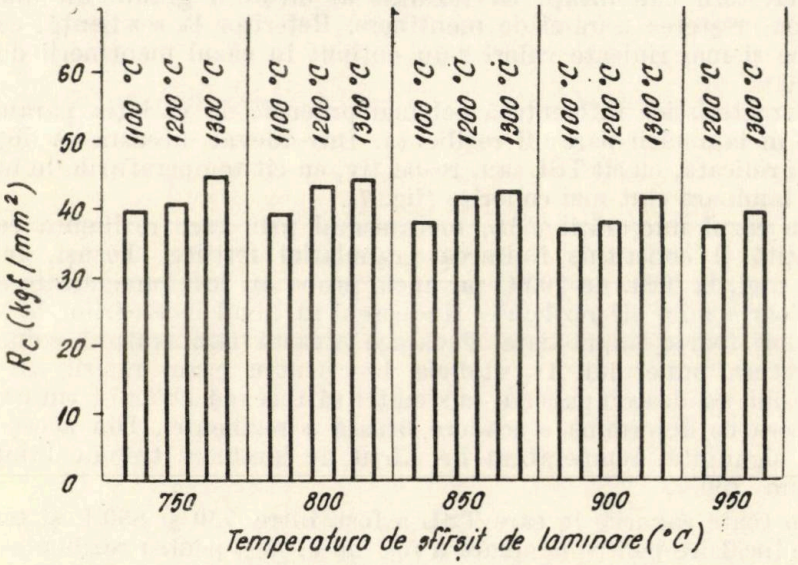


Fig. 6. — Valorile limitei de curgere a probelor din oțelul 52-VN încălzite timp de 6 h la 1100, 1200 și 1300°C și laminate cu diferite temperaturi de sfîrșit de laminare.

circa 1100°C, îndeosebi în cazul menţinerilor de lungă durată, nitrurile se dizolvă complet, trecînd în soluţie solidă. La răcire, în timpul procesului laminării se produce fenomenul de reprecipitare a nitrurilor de vanadiu, viteza maximă de precipitare atingîndu-se în jurul temperaturii de 900°C. Pe de altă parte însă, cu cît temperatura de încălzire este mai ridicată, soluţia solidă fiind mai omogenă, particulele precipitate vor fi mai numeroase şi deci mai fine, şi invers. Aceasta se produce pentru că, cantitatea de nitruri de azot şi vanadiu care precipită fiind aceeaşi, indiferent de temperatura de încălzire deasupra temperaturii de dizolvare, întrucît aceasta depinde în primul rînd de limita lor de solubilitate în oţel, cu cît dimensiunea particulelor este mai mică, cu atît va fi mai mare numărul particulelor ce precipită. În acest mod (particule de nitruri cu dimensiuni mai mici, dar în număr mai mare) se explică de ce limita de curgere este mai mare în cazul temperaturii de încălzire mai ridicate, cu toate că grăuntele feritic se obţine mai mare.

Un al doilea factor care favorizează creşterea rezistenţei, odată cu creşterea temperaturii de încălzire, este creşterea călibilităţii oţelului în urma creşterii granulaţiei austenitice, ceea ce conduce la obţinerea la răcirea după laminare a unei structuri ferito-perlitice formate în partea inferioară a domeniului perlitic de descompunere a austenitei, la temperaturi cu atît mai coborîte, cu cît temperatura de încălzire a fost mai ridicată. În consecinţă, şi duritatea, şi rezistenţa vor fi cu atît mai mari, respectiv tenacitatea şi plasticitatea cu atît mai mici, cu cît încălzirea s-a realizat la temperaturi mai ridicate.

În ceea ce priveşte influenţa duratei de menţinere, în cazul încălzirii la 1100°C limita de curgere este, la aceeaşi temperatură de sfîrşit de laminare, cu atît mai coborîtă, cu cît durata de menţinere a fost mai mare. Din contra, în cazul temperaturii de încălzire la 1300°C, cele mai ridicate valori au fost obţinute pentru durata de menţinere de 6 h, probabil din cauza creşterii călibilităţii ca rezultat al creşterii grăuntelui austenitic odată cu creşterea duratei de menţinere. Referitor la rezilienţă, cele mai omogene şi mai ridicate valori s-au obţinut în cazul menţinerii de 3,5 h la 1100°C.

Caracteristica influenţată cel mai puternic de variaţia parametrilor termici ai laminării pare a fi rezilienţa. Într-adevăr, aceasta se obţine cu atît mai ridicată, cu cît TSL sau, respectiv, cu cît temperaturile de încălzire pentru laminare sînt mai coborîte (fig. 7).

În cazul micşorării TSL, mecanismul prin care rezilienţa este îmbunătăţită îl constituie finisarea granulaţiei feritice. Totuşi, în cazul acestui oţel, la TSL de 700°C pe unele probe au fost înregistrate şi unele valori foarte mici ale rezilienţei (îndeosebi în cazul încercărilor la —40°C) sau valori foarte împrăştiate, deoarece această temperatură coincide cu temperatura punctului Ar_3 (tabela 1 — pentru cazul răcirii în aer) şi este posibil ca descompunerea austenitei să înceapă chiar în timpul laminării, ceea ce determină o scădere bruscă a rezilienţei. Din acest motiv, pentru siguranţă. temperatura de sfîrşit de laminare trebuie limitată la minimum 750°C.

În toate cazurile în care TSL a fost între 750 şi 850°C şi temperatura de încălzire pentru laminare a fost de 1100°C pentru rezilienţă (determinată atît la +20°C, cît şi la —40°C), au fost obţinute valori cu mult

peste valorile impuse acestui oțel în stare normalizată. Din contra, în cazul încălzirii pentru laminare la 1200°C, și îndeosebi la 1300°C, indiferent de temperatura de sfîrșit de laminare, valorile rezilienței determinate la —40°C au înregistrat o scădere catastrofală în comparație cu temperatura de încălzire de 1100°C.

În cazul plasticității (alungirea relativă), din valorile obținute nu s-a putut distinge sensul clar de variație a acestora în funcție de parametrii studiați. Se pare că există doar o slabă tendință de micșorare a alungirii odată cu creșterea temperaturii de încălzire pentru laminare.

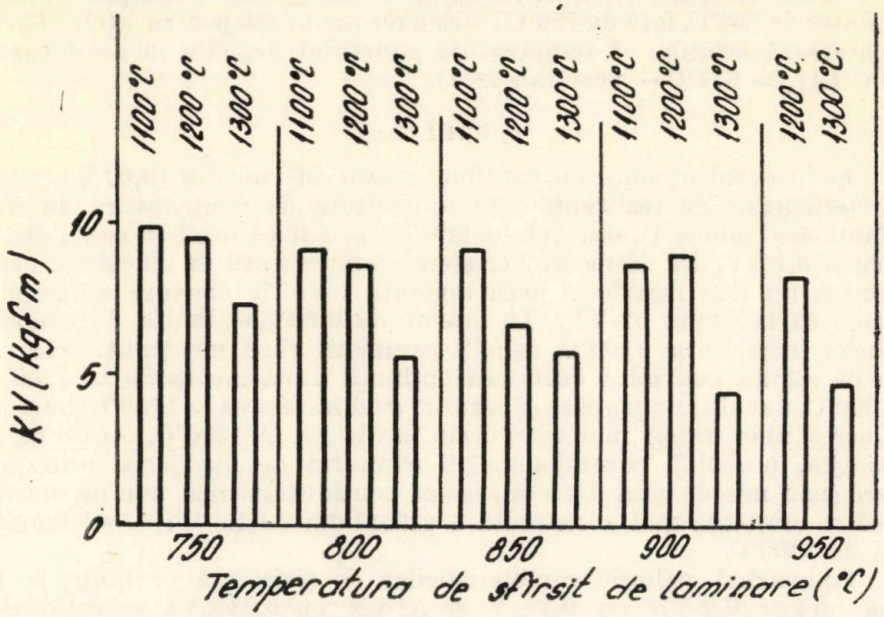


Fig. 7. — Variația rezilienței KV (20°) a probelor din oțelul 52-VN în funcție de temperatura de încălzire și de temperatura de sfîrșit de laminare (durata menținerii la încălzire 6 h).

b) Oțelul 52-NbN

Sensul de variație a valorilor caracteristicilor mecanice ale oțelului microaliat cu niobiu și azot în funcție de parametrii termici ai laminării (tabela 3) este în general același ca și în cazul oțelului cu azot și vanadiu. Nu se mai constată însă o creștere atît de vizibilă, ca la oțelul precedent, a rezistenței, odată cu ridicarea temperaturii de încălzire. Probabil din cauză că nitrurile și carbonitrurile de niobiu sînt mai stabile termic decît cele de vanadiu. Pe de altă parte, cantitatea de Nb în acest oțel este de circa 3 ori mai mică decît cantitatea de V în oțelul 52-VN și deci efectul de durificare prin precipitare este mai mic, influența principală asupra proprietăților de rezistență și tenacitate manifestîndu-se de astă dată prin intermediul finisării granulației feritice.

În ceea ce privește rezilienta, în cazul determinărilor la 20°C nu se mai constată o diferență atît de mare între valorile obținute după încălzirile la 1100 și, respectiv, la 1200°C, cum s-a obținut la oțelul cu vanadiu. În cazul încercării rezilienței la —40°C, și pentru oțelul 52-NbN încăl-

zirea la 1200 sau 1300°C conduce la obţinerea unor valori deosebit de mici, ceea ce face ca aceste temperaturi de încălzire pentru laminare să fie improprii atunci cînd se urmăreşte obţinerea unor caracteristici mecanice corespunzătoare pentru livrarea oţelului în stare laminată.

Creşterea temperaturii de sfîrşit de laminare nu manifestă o influenţă negativă mare asupra valorilor rezilienţei determinate la temperatura camerei, dar conduce la înrăutăţirea sensibilă a valorilor rezilienţei la —40°C chiar şi pentru TSL de 850°C. Aceasta va determina necesitatea ca, în cazul acestui oţel, TSL să fie între 700 şi 800°C. Adoptarea limitei inferioare de 700°C, faţă de 750°C cît este recomandată pentru oţelul 52-VN, se datorează faptului că temperatura punctului Ar_3 este în acest caz sub 700°C (Ar_3 = 674°C — vezi tabela 1).

c) Oţelul 52-vN

Şi în cazul oţelului cu conţinut scăzut în vanadiu (0,03%) valorile caracteristicilor de rezistenţă sînt influenţate de temperatura de sfîrşit de laminare (tabela 4), dar într-o măsură mai mică decît în cazul oţelului cu circa 0,1%V. De asemenea, creşterea temperaturii de încălzire pentru laminare nu mai manifestă acea tendinţă netă de creştere a limitei de curgere ca la oţelul 52-VN. La oţelul cu 0,03%V, limita de curgere a probelor încălzite la 1100°C, ceilalţi parametri fiind menţinuţi constanţi, este de regulă mai mică decît cea obţinută după încălzirile la 1200 sau la 1300°C, dar sînt numeroase şi cazurile cînd încălzirea la 1200°C determină obţinerea unor valori mai mari decît încălzirea la 1300°C. Acest fapt se datoreşte, probabil, contrabalansării efectului de durificare prin precipitare (mai mic de astă dată din cauza conţinutului mai mic de vanadiu) de către creşterea mai accentuată a grăuntelui feritic în cazul temperaturii de 1300°C.

Comparînd valorile caracteristicilor de rezistenţă obţinute pe cele două oţeluri (52-VN cu 0,1%V şi 52-vN cu 0,03%V), se constată că micşorarea conţinutului de vanadiu cu 0,07% nu determină micşorarea limitei de curgere în medie cu mai mult de 2 kgf/mm², iar în ceea ce priveşte rezistenţa la rupere, aceasta se obţine de aceeaşi mărime. Alungirea relativă se obţine pentru oţelul cu 0,03%V cu valori mai mari şi cu o dispersie mai mică decît pentru oţelul cu 0,10%V.

În ceea ce priveşte rezilienţa, nici în cazul acestui oţel încălzirile la 1200 sau la 1300°C nu permit obţinerea unor valori mai mari de 2,8 kgf/cm² în cazul determinării ei la —40°C, ceea ce limitează posibilităţile de obţinere a unor valori satisfăcătoare în stare laminată doar la cazul cînd încălzirea pentru laminare se efectuează la temperaturi mai mici de 1200°C.

În concluzie, la încercările efectuate pe oţelul cu conţinut scăzut în vanadiu (0,03—0,05%) a rezultat posibilitatea obţinerii în stare laminată a tablelor groase cu limita de curgere de minimum 36 kgf/mm² adoptînd o temperatrură de încălzire pentru laminare de circa 1100°C şi terminînd laminarea la 700—800°C. Dealtfel, se impune a menţiona că tehnologia laminării controlate cu încălzirea pentru laminare la circa 1100°C şi cu terminarea laminării la temperaturi cu puţin deasupra punctului Ar_3 a fost aplicată deja industrial, atît la oţelurile cu vanadiu [6], cît şi la cele cu niobiu [11].

4. INFLUENȚA PARAMETRILOR ÎNCĂLZIRII ȘI A TEMPERATURII DE SFÎRȘIT DE LAMINARE ASUPRA SUDABILITĂȚII

Analiza influenței parametrilor încălzirii și a temperaturii de sfîrșit de laminare asupra sudabilității s-a efectuat prin prisma a două caracteristici apreciate ca determinante în ce privește comportarea la sudare, și anume: duritatea maximă sub cordon și reziliența sub cordon.

În acest scop au fost executate pe probe depuneri de cordoane de sudură din care s-au prelevat epruvetele necesare încercărilor.

De la început trebuie remarcat faptul că cele două oțeluri cercetate, 52-VN și 52-NbN, fac parte din grupa oțelurilor cu rezistența la rupere 52 daN/mm², iar pentru evitarea tendinței la fisurare la rece și a tendinței de durificare sînt necesare, la sudare, precauții specifice acestei grupe de oțeluri.

Rezultatele determinărilor efectuate sînt prezentate în tabela 5. În aceeași tabelă sînt indicate valorile carbonului echivalent ale celor două șarje studiate, calculate cu relația BWRA și cu relația recomandată de I.I.S. Privite prin prisma carbonului echivalent, se poate constata că cele două șarje sînt foarte apropiate, ceea ce permite o apreciere în comun a ambelor șarje.

Analiza rezultatelor obținute permite să se facă următoarele constatări importante:

— Laminarea la temperaturi mai joase (între 1100 și 800°C) conduce la obținerea unor produse plate a căror comportare la sudare este similară cu aceea a produselor normalizate.

— Se evidențiază rezervele care există de îmbunătățire a calității, prin controlarea parametrilor procesului de laminare, ceea ce permite obținerea, direct din laminare, a unor produse cu caracteristici similare cu ale produselor normalizate.

5. CONCLUZII

Parametrii încălzirii pentru laminare (temperatura de încălzire și durata menținerii la încălzire) manifestă o influență considerabilă atît asupra microstructurii, cît și asupra caracteristicilor mecanice ale produselor laminate.

Efectuarea încălzirii pentru laminarea oțelurilor microaliate cu azot și vanadiu sau, respectiv, niobiu la temperatura de circa 1100°C, timp de 3,5-4 h, și laminarea cu temperaturi de sfîrșit de laminare între 750 și 800°C asigură obținerea în stare laminată a unor caracteristici mecanice cel puțin egale cu cele obținute în stare normalizată.

Influența parametrilor încălzirii pentru laminare și a temperaturii de sfîrșit de laminare asupra structurii și a proprietăților mecanice (îndeosebi a rezilienței la —40°C) se menține și după efectuarea tratamentului de normalizare.

Cercetările privind sudabilitatea oțelurilor în stare laminată, cu temperatura de încălzire 1100°C și cu temperatura de sfîrșit de laminare egală cu 750—800°C, au arătat o comportare la sudare cel puțin comparabilă cu a materialului în stare normalizată după laminarea cu încălzire pentru laminare la 1200 sau 1300°C.

Tabela 5

Rezultatele analizei influenței parametrilor încălzirii și a temperaturii de sfîrșit de laminare asupra sudabilității

Oțelul	Carbon echivalent calculat cu relația		Condiții de laminare			Condiții de trat. termic*		Duritatea maximă sub cordon HV10	Rezilienţă sub cordon kV la + 20°C daJ/cm²	
	BWRA** %	I I S*** %	temp. început laminare °C	timp menținere la încălzire h	temp. sfîrșit laminare °C	temp. °C	mediu de răcire		min	medie
52-VN	0,214	0,373	1100	6	800	—	—	270	19,6	20,0
			1300	5	750	—	—	260	3,9	11,1
			1300	6	800	—	—	270	2,9	7,4
			1300	5	800	930	aer	330	9,7	12,4
			1300	6	750	930	aer	292	12,0	16,1
52-NbN	0,215	0,367	1100	6	800	—	—	297	14,8	17,1
			1300	5	750	—	—	245	2,6	3,2
			1300	6	800	—	—	304	1,8	2,5
			1300	5	800	930	aer	283	19,0	19,5
			1300	6	750	930	aer	224	15,8	17,8

* Timpul de menținere pe temperatura de normalizare a fost de 60′ pentru toate probele

** $C_e = C + \frac{Mn}{20} + \frac{Ni}{15} + \frac{Cr+Mo+V}{10}$

*** $C_e = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Ni + Cu}{15} + \frac{Cr + Mo + V}{5}$

BIBLIOGRAFIE

1. M. Adrian, F. Brühl, Stahl und Eisen, **86**, *11*, 645—659 (1966).
2. K. J. Irvine, F. B. Pickering, T. Gladman, Journal Iron and Steel Inst., **205**, *2*, 161—182 (1967).
3. A. Drevermann, A. Langenscheid, K. Täffner, Hoesch Berichte, *2*, 49—55 (1971).
4. C. Rossard, Revue de Métallurgie, **65** *3*, 181—196 (1968).
5. W. Esche, A. Drevermann, Stahl und Eisen, **90**, *4*, 179—184 (1970).
6. A. Drevermann, F. Nessel, K. E. Meyer, W. Middeford, Hoesch Berichte, *1*, 5—13 (1970).
7. W. Dahl, Stahl und Eisen, **89**, *19*, 1062—1069 (1969).
8. W. Dahl, Stahl und Eisen, **90**, *12*, 613—624 (1970).
9. De Hanecke, Archiv für das Eisenhüttenwesen, *4* (1962).
10. I. Degenkolbe, Stahl und Eisen, **83**, *21* (1963).
11. M. Civallero, C. Parrini, Circulaire d'Informations Téchniques, *9*, 1913—1933 (1971).

DESPRE LEGĂTURA DINTRE CONFIGURAȚIA ELECTRONICĂ ȘI PROPRIETĂȚILE ALAMEI α

IOANA DIMITRESCU-GROZA

Se prezintă fenomene care justifică concluzia asupra existenței unei corelații între valoarea extremă a diferitelor proprietăți ale alamelor cu conținuturi mici de zinc și un maxim al energiei defectelor de împachetare. În continuare se aduc dovezi pentru explicarea legăturii deterministe între extremul energiei defectelor de împachetare și modificarea configurației suprafeței Fermi a cuprului la alierea cu proporții mici de elemente dizolvate.

Considerînd drept punct de plecare valoarea extremă a diferitelor proprietăți ale alamelor la conținuturi scăzute de zinc, H. H. Wawra a avut ideea de a lega aceste extreme de un maxim al energiei defectelor de împachetare [1].

P. Haasen și E. Peissker [2], studiind modalitățile de deformare a soluțiilor solide cu bază de cupru în funcție de concentrația atomilor dizolvați, au constatat un maxim al vitezei de durificare a monocristalelor θ_{II}/G la o concentrație electronică $\sim 1{,}03$ (fig. 1). T. E. Mitchell și P. R.

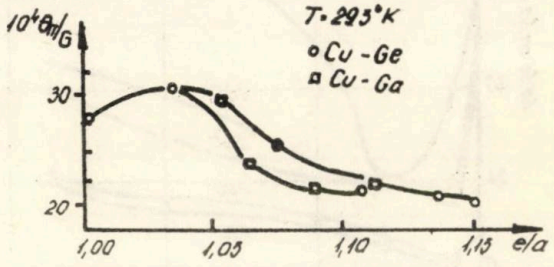


Fig. 1. — Variația vitezei de ecruisare θ_{II}/G în funcție de concentrația electronică e/a.

Thornton [3] semnalează, de asemenea, o valoare maximă pentru tensiunea de tranziție de la regiunea de alunecare ușoară la regiunea de ecruisare liniară la circa 5% zinc.

De un interes deosebit sînt determinările de conductibilitate electrică pe care Wawra [1] le-a efectuat pe probe deformate și recristalizate sau în curs de recristalizare. Figura 2*a*, care indică variația conductibi-

litătii electrice în funcție de conținutul de zinc pentru probele deformate cu 76% reducere de secțiune și încălzite 180 min la diferite temperaturi, pune în evidență un minim pronunțat pentru alama cu conținut scăzut de zinc. Dacă se exprimă procentual variația de conductibilitate față de

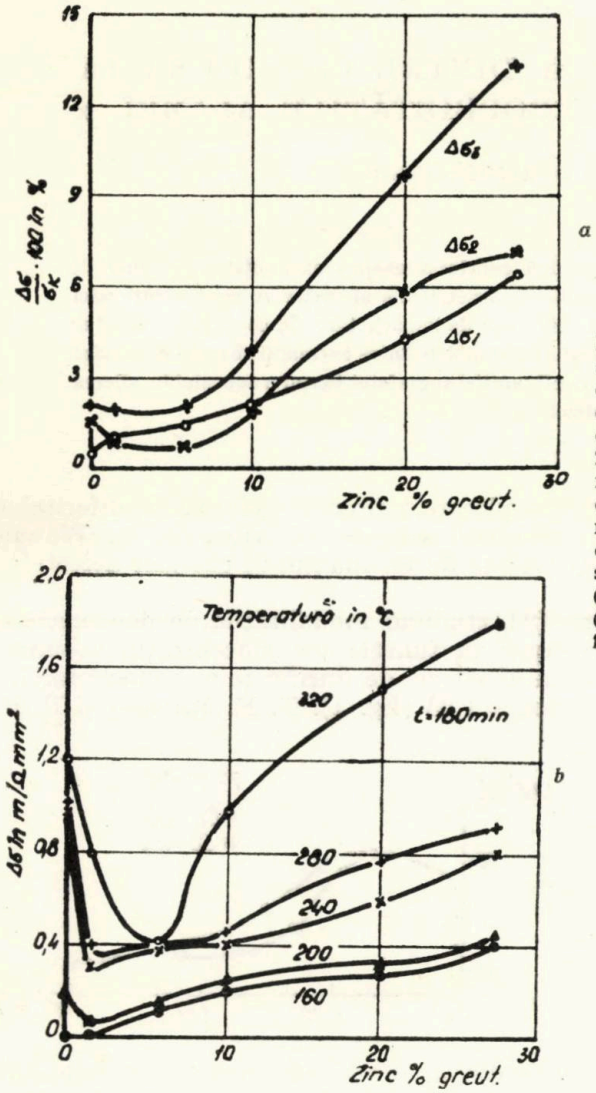


Fig. 2. — Dependența de concentrație a valorii absolute de creștere a conductibilității electrice $\Delta\sigma$ a alamei α deformate la rece cu 76% reducere de secțiune prin recoacere la 160, 200, 240, 280 și 320°C (durata de menținere t = 180 min) (*a*); dependența de concentrație a variației relative a conductibilității alamelor deformate la rece cu 76% reducere sub temperatura de recristalizare ($\Delta\sigma_1/\sigma_k$), în timpul recristalizării ($\Delta\sigma_2/\sigma_k$) și valoarea totală ($\Delta\sigma_3/\sigma_k$) în funcție de valoarea conductibilității probei deformate la rece (*b*).

valoarea pentru proba recoaptă, $\Delta\sigma_1/\sigma_k$ fiind variația de conductibilitate electrică sub temperatura de recristalizare, $\Delta\sigma_2/\sigma_k$ — în timpul recristalizării și $\Delta\sigma_3/\sigma_k$ variația totală de conductibilitate, atunci $\Delta\sigma_2/\sigma_k$ și $\Delta\sigma_3/\sigma_k$ prezintă un minim în domeniul concentrațiilor mici de zinc (fig. 2 *b*).

Mai mult, chiar proprietățile denumite „insensibile structural" prezintă extreme în domeniul alamelor cu conținuturi mici de zinc. Viteza

undelor acustice — longitudinală și transversală — prezintă un maxim, respectiv un minim, la conținuturi mici de zinc (fig. 3*a* și *b*). Valoarea modulului de elasticitate E al alamei deformate și recristalizate are, de asemenea, un maxim la concentrații mici de zinc.

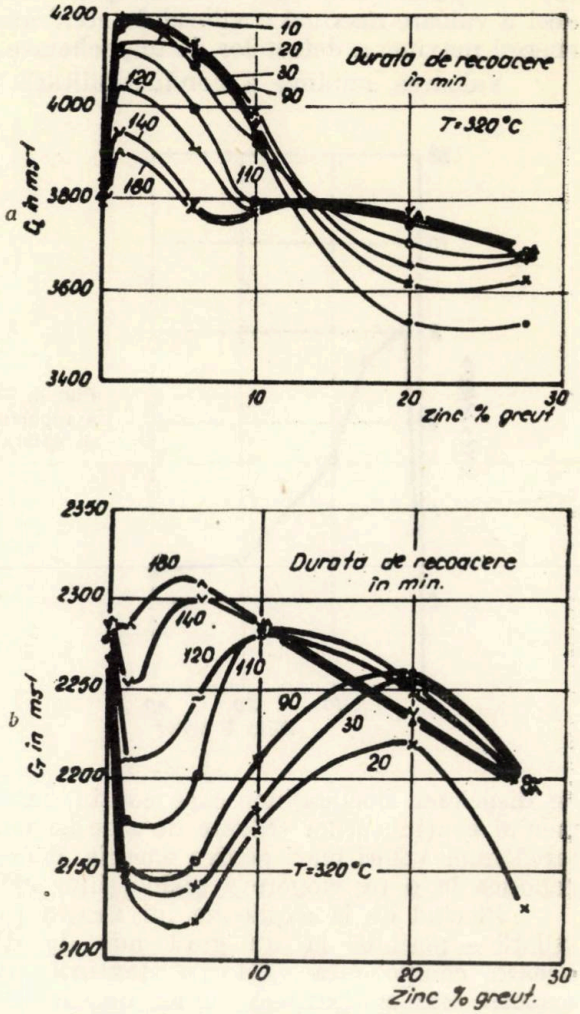


Fig. 3. — Variația vitezei longitudinale $c_L = (E/\rho)^{1/2}$ (*a*) și a vitezei transversale $c_T = (G/\rho)^{1/2}$ (*b*) de propagare a undelor acustice în bare de alamă deformată la rece cu 76% reducere de secțiune și recoaptă la 320°, diferite durate.

Urmărind textura alamelor deformate, la conținuturi mari de cupru se observă o scădere temporară a componentei ⟨100⟩ din textura dublă ⟨111⟩ + ⟨100⟩ (fig. 4) [4].

Pentru alamele deformate plastic la rece s-a observat un maxim al temperaturii de recristalizare la conținuturi mici de zinc. În același fel, durata necesară recristalizării la 360° a alamelor cu 1% zinc este de cinci ori mai mare decît pentru cuprul electrolitic [4].

Toate fenomenele relatate mai sus pot fi explicate prin apariţia unui maxim al energiei defectelor de împachetare în alama cu conţinut mic de zinc.

Cînd energia defectelor de împachetare scade, dislocaţiile sînt din ce în ce mai localizate în planele lor de alunecare, astfel încît se produc tot mai puţine alunecări secundare, iar viteza de ecruisare scade. Atunci deci o valoare maximă a vitezei de ecruisare θ_{II}/G (fig. 1) corespunde unei energii maxime a defectelor de împachetare.

Valoarea minimă a conductibilităţii electrice $\Delta\sigma_2$ — determinată

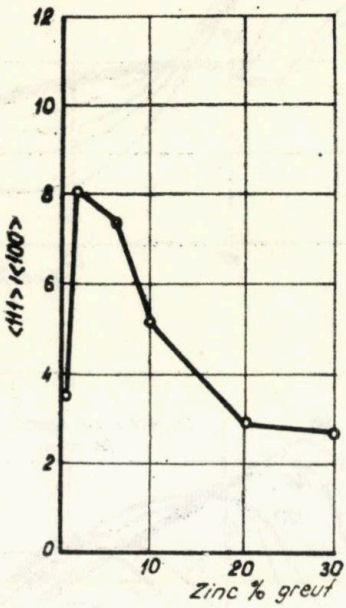


Fig. 4. — Dependenţa de concentraţie a raportului dintre componentele ⟨111⟩ şi ⟨100⟩ ale texturii duble a alamei deformate la rece.

de disocierea dislocaţiilor care conţin defectul de împachetare — în domeniul conţinuturilor scăzute de zinc îşi poate găsi o explicaţie în acceptarea unor valori mari pentru energia defectelor de împachetare, ceea ce conduce la o restrîngere a dislocaţiilor extinse.

Plecînd de la explicaţia lui Brown [5] că o alunecare transversală uşoară — posibilă la un grad mic de disociere a dislocaţiilor — favorizează componenţa ⟨111⟩ a texturii duble ⟨111⟩ + ⟨100⟩, variaţia texturii este compatibilă cu un maxim al energiei defectelor de împachetare în domeniul conţinuturilor scăzute de zinc. Instalarea unei orientări predominante ⟨111⟩ în alamele cu conţinut scăzut de zinc determină maximul pentru viteza longitudinală a sunetului, deoarece, pentru un monocristal, aceasta este direcţia pentru care viteza este maximă.

În concordanţă cu fenomenele descrise mai sus de către H. H. Wawra [1], M. Ahlers [7] şi P. C. J. Gallagher [8], după trecerea în revistă a metodelor de măsurare, a valorilor obţinute şi a erorilor posibile la determinarea energiei defectelor de împachetare, ei stabilesc independent ca verosimile variaţiile energiei defectelor de împachetare în funcţie de

concentrația electronică, variații care prezintă un maxim la concentrații electronice mici în cazul soluțiilor solide cu bază de cupru și argint (fig. 5). Avînd în vedere valorile foarte diferite obținute pentru energia defectelor de împachetare, Gallagher [8] susține că încrederea în valorile arătate este susținută de reproductibilitatea rezultatelor în cazul studierii mai multor tipuri de aliaje. În acest fel, presupunerea teoretică a lui Wawra a fost confirmată de datele experimentale.

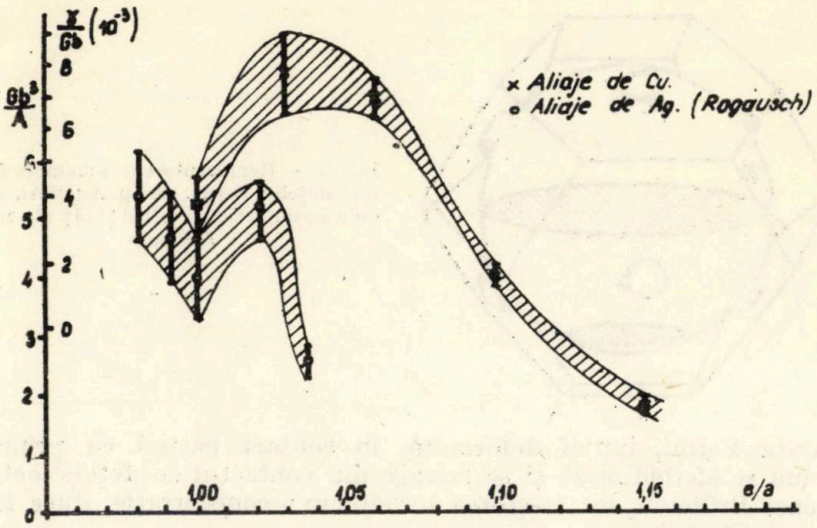


Fig. 5. — Raportul γ/Gb și Gb^3/A în funcție de concentrația electronică e/a.

Chiar dacă sînt necesare și alte dovezi experimentale, totuși apare clar că, în domeniul alamelor α, la conținuturi mici de zinc apar valori extreme ale unor proprietăți, care pot fi cert corelate cu un maxim al energiei defectelor de împachetare.

Luarea în considerație a structurii electronice și legarea ei cu proprietățile de rezistență a materialelor metalice au stîrnit, în ultimul timp, un interes deosebit și au stimulat o serie de investigații foarte interesante [11]—[22].

Pentru determinarea configurației electronice a Cu și pentru studiul modificării acestei configurații prin aliere s-au făcut numeroase cercetări.

Pe curba de distribuție a stărilor energetice N(E)—E pentru cupru, Jones a găsit că vîrful se află la o concentrație electronică $e/a = 1{,}04$. Deoarece limita domeniului α în aliajele cuprului se află tot la valori $e/a = 1{,}4$, Hume-Rothery și Roafe au sugerat că limita domeniului α este legată de un al doilea vîrf pe curba $N(E)—E$, unde suprafața Fermi atinge fețele de cub ale zonei Brillouin. Cea mai serioasă îndoială asupra existenței ambelor vîrfuri o aduce Rayne [22], prin măsurătorile efectuate asupra căldurii specifice a aliajelor Cu—Zn și Cu—Ge. Dacă nivelul Fermi se găsește sub primul vîrf al curbei $N(E)—E$, atunci densitatea stărilor energetice și deci și căldura specifică vor scădea cînd e/a crește.

Rezultatele lui Rayne, dimpotrivă, arată o creştere a căldurii specifice electronice odată cu mărirea concentraţiei.

În încercarea de a explica aceste valori ale căldurii specifice electronice, dar reţinînd şi explicarea regulilor Hume-Rothery cu ajutorul suprafeţelor de energie sferice, Cohen şi Heine au renunţat la modelul benzii rigide şi au demonstrat că alierea modifică potenţialul efectiv al reţelei, dînd naştere la gropi de potenţial în direcţia {111}. În acest fel,

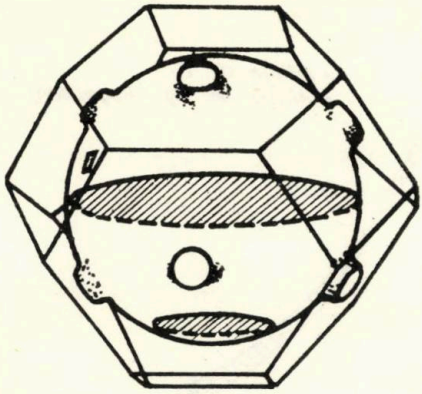


Fig. 6. — Reprezentarea schematică a suprafeţelor Fermi ale Cu, Ag şi Au care indică contactul cu feţele {111} ale zonei Brillouin

suprafaţa Fermi, iniţial deformată, în contact parţial cu prima zonă Brillouin se sferoidizează şi se retrage din contactul cu feţele octaedrale ale zonei Brillouin, iar creşterea următoare a concentraţiei duce la restabilirea contactului.

Diversele metode experimentale de stabilire a suprafeţei Fermi au pus în evidenţă, într-adevăr, contactul dintre suprafaţa Fermi şi zona Brillouin în direcţiile ⟨111⟩ pentru metalele nobile, cuprul, aurul şi argintul (fig. 6) şi astfel presupunerea lui Cohen şi Heine devine reală.

Plecînd de la observaţia că valorile energiei defectelor de împachetare în aliajele recoapte cu bază de cupru sînt foarte apropiate pentru aceeaşi concentraţie electronică, Gallagher [8] afirmă net că între energia defectelor de împachetare γ şi configuraţia suprafeţei Fermi trebuie să existe o corelare directă, afirmînd că γ este o funcţie de e/a indiferent de natura atomilor dizolvaţi.

Ţinînd seama, pe de o parte, de apariţia unui maxim al energiei defectelor de împachetare şi, pe de altă parte, de sugestia lui Gallagher asupra legăturii directe dintre suprafaţa Fermi şi energia defectelor de împachetare, se poate considera că există o legătură deterministă între extremul energiei defectelor de împachetare şi modificarea configuraţiei suprafeţei Fermi a cuprului la aliere cu proporţii mici de elemente dizolvate. Această ipoteză poate fi susţinută prin prezentarea unor corelaţii experimentale indicate în literatură [12]—[20].

Astfel, pornind de la observaţia că între căldura specifică electronică şi energia defectelor de împachetare există o relaţie de strînsă dependenţă, Noskova [13] trage concluzia că energia defectelor de împachetare este invers proporţională cu densitatea stărilor electronice $N(E)$. Henderson [15] leagă mărimea valorii energiei defectelor de împachetare

în aliajele Cu-Ni de creșterea densității stărilor energetice vacante în substratul electronic 3d produsă de alierea cu nichel. M. J. Kim și W. F. Flanagan [16] explică anomaliile observate în variația rezistivității și a efectului Hall în Cu—Pd și Au-Pd numai considerînd că deformarea plastică modifică structura electronică.

Pe de altă parte, multe proprietăți ale aliajelor Cu-Zn dependente direct de structura electronică au valori extreme la conținuturi scăzute de zinc. Astfel, J. Stringer [12] citează mai multe cercetări care leagă valoarea căldurii specifice electronice de compoziție. Fără să se realizeze o legătură cauzală directă, alături de aceste valori se menționează că în cuprul pur curba densității stărilor de energie $N(E)$ are două vîrfuri corespunzătoare suprapunerilor pe fețele {111} și {200} ale zonei Brillouin.

Astfel, rezultatele lui Massalski și Isaacs, citate de J. Stringer [12], au dovedit, cu ocazia unor măsurători recente, un minim al căldurii specifice electronice la conținuturi scăzute de zinc.

Avînd în vedere proporționalitatea directă dintre căldura specifică electronică și densitatea stărilor $N(E)$, urmează că același minim va apărea și pe curba $N(E)-E$. Potrivit dependenței stabilite de Noskova [13] între energia defectelor de împachetare și densitatea stărilor energetice, se poate trage concluzia că maximul observat pentru energia defectelor de împachetare la conținuturi mici de zinc dizolvat în cupru este în corelație cu desprinderea suprafeței Fermi de zona Brillouin.

BIBLIOGRAFIE

1. H. H. Wawra, Z. Metallkunde, *59*, 579 (1968).
2. P. Haasen, E. Peissker, Discuss. Faraday Soc., *38*, 178 (1964).
3. T. E. Mitchell, P. R. Thornton, Phil. Mag. *8*, 1127 (1963).
4. H. H. Wawra, Z. Metallkunde, *59*, 268 (1968).
5. N. Brown, Trans. AIME, *221*, 236 (1961).
6. W. Hibbard, W. R. Tully, Trans. AIME, *221*, 336 (1961).
7. M. Ahlers, Met. Trans., *1*, 2415 (1970).
8. P. C. J. Gallagher, Met. Trans., *1*, 2429 (1970).
9. E. Peissker, Acta Metall., *13*, 419 (1965).
10. K. D. Rogausch, Z. Metallkunde, *58*, 50 (1967).
11. A. Buch, J. Inst. Metals, *94*, 424 (1966).
12. *Phase stability in Metals and Alloys*, ed. by P. Rudman, J. Stringer, R. Jaffe, McGraw-Hill, 1967, p. 165—193.
13. N. I. Noskova, V. A. Pavlov, S. A. Nemonov, Fiz. Met. i Metallovedenie, *20*, 920 (1965).
14. *Atomic and Electronic Structure of Metals*, ASM, Ohio, 1966, p. 24 și p. 271.
15. B. Henderson, J. Inst. Metals, *92*, 55 (1963—1964).
16. M. J. Kim, W. F. Flanagan, Acta Metall., *15*, 735 (1967).
17. *Mehanizm uprocinenia tviordîh tel*, Izd. Metallurghia, 1965, p. 88.
18. W. Köster, H. P. Rave, Z. Metallkunde, *55*, 750 (1964).
19. L. F. Chollet, I. M. Templeton, Phys. Rev. *170*, 656 (1968).
20. D. Bruce-Mason, Jim-Long Sheu, Met. Trans. *1*, 3005 (1970).
21. *Physical Metallurgy*, ed. by R. W. Cahn, North-Holland Co., 1970.
22. *La structure des sollutions solides métalliques*, Centr. Nat. Recherches Sci. Paris, 1962, p. 47.
23. H. Amar, K. H. Johnson, C. S. Sommers, The Phys. Rev., *153*, 655 (1967).

COMPARAȚIE ÎNTRE EFECTUL CONCENTRĂRII TENSIUNILOR LA UN MODEL PLAN ȘI LA UNUL SPAȚIAL

L. BOLEANȚU și O. KASTELL
Institutul politehnic „Traian Vuia", Timișoara

Folosind fotoelasticimetria, în lucrare se face o comparație între coeficientul de concentrare a tensiunilor, determinat pe un model plan și pe un model spațial pentru un concentrator cu aceleași caracteristici.
Pentru exploatarea modelului plan se folosește tehnica cunoscută, iar pentru exploatarea modelului spațial se folosește metoda înghețării tensiunilor.
Examinînd comparativ două soluții constructive pentru fabricarea unei fuzete, se stabilește că modelul plan prezintă un factor mai mare de concentrare a tensiunilor decît modelul spațial, la aceleași elemente geometrice ale concentratorului.
Rezolvarea problemei prezintă un aspect mai general și ar permite înlocuirea studiului pe model spațial, legat de dificultăți experimentale, prin studiul modelului plan, în cazul elementelor de rezistență axial-simetrice.

1. INTRODUCERE

Fenomenul de concentrare a tensiunilor formulează probleme dificile în teoria elasticității, devenind și un factor important în explicarea ruperii materialului.

Se știe că mărimea care caracterizează concentrarea tensiunilor este coeficientul de concentrare a tensiunilor la solicitări statice, dat de relația

$$\alpha_k = \frac{\sigma_{max}}{\sigma_n}, \tag{1}$$

unde σ_{max} este tensiunea maximă în dreptul concentratorului;

σ_n — tensiunea nominală în dreptul secțiunii slăbite, calculată în ipoteza secțiunii constante.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 1, p. 63—69, 1973

Importanța fenomenului de concentrare a tensiunilor este mai mare în cazul solicitărilor variabile și se caracterizează prin coeficientul efectiv de concentrare:

$$\beta_k = \frac{\sigma_R}{\sigma_{RK}}, \tag{2}$$

unde σ_R este rezistența la oboseală;

σ_{RK} — rezistența la oboseală a epruvetelor cu crestătură pentru același coeficient de asimetrie.

Cu toată importanța redusă a lui α_k, în special la materiale în stare tenace, această mărime prezintă interes pentru calculul lui

$$\beta_k = 1 + \eta_k (\alpha_k - 1), \tag{3}$$

unde η_k este coeficientul de sensibilitate a materialului.

În studiul comparativ al unor variante constructive de fuzete s-a pus problema stabilirii lui β_k cu ajutorul relației (3), care necesită cunoașterea lui α_k.

Pentru a rezolva problema pe cale experimentală s-a acceptat fotoelasticimetria ca procedeu de măsurare. Modelul fuzetei fiind tridimensional, s-a pus problema dacă valoarea lui α_k dedus pe baza examinării unui model plan cuprinzînd planul longitudinal de simetrie al fuzetei poate fi utilizat și pentru modelul spațial. Problema astfel formulată are o aplicație mai generală pentru cazul elementelor de rezistență cu formă axial-simetrică.

Substituirea modelului tridimensional printr-un plan conduce la erori greu de evaluat pe cale teoretică. Din acest motiv s-a studiat modelul

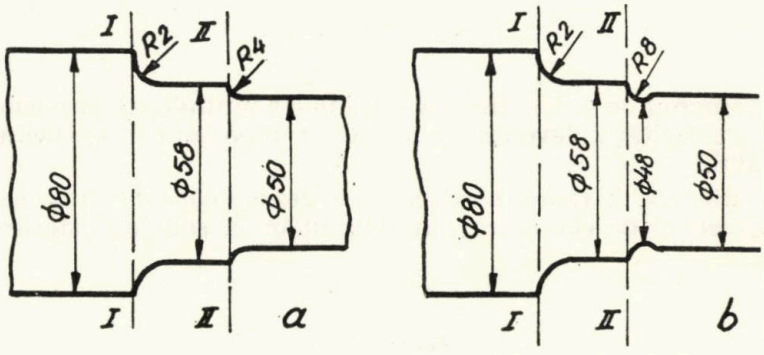


Fig. 1. — Secțiune transversală prin fuzete în zona concentratorilor: *a* — varianta 1R4; *b* — varianta 1R8;

plan, confecționat dintr-o placă de material optic activ, și modelul tridimensional, turnat din același material.

Forma și dimensiunile fuzetei în zona examinată sînt reprezentate în figura 1 *a* (varianta 1R4) și *b* (varianta 1R8).

2. REZULTATE OBŢINUTE

Modelele plane ale celor două variante confecţionate din Araldit B au fost solicitate la încovoiere prin dispozitivul din figura 2.

S-au obţinut monocromate pentru diferite încărcări, ca în figura 3 *a* (varianta 1R4) şi *b* (varianta 1R8). Analiza imaginilor obţinute a permis determinarea tensiunilor în secţiunile I şi II ale celor două variante, pe baza tensiunii σ_0 stabilită cu o epruvetă etalon, solicitată la încovoiere pură.

S-a calculat apoi α_k după relaţia (1), rezultatele obţinute fiind cuprinse în tabela 1.

Modelul spaţial, scara 1 : 1 faţă de fuzetă, a fost turnat din Araldit B, şi s-a aplicat metoda îngheţării eforturilor.

Montat într-un dispozitiv (fig. 4), modelul din Araldit a fost solicitat la încovoiere şi s-a introdus într-o etuvă prevăzută cu reglarea automată a temperaturii, după diagrama din figura 5.

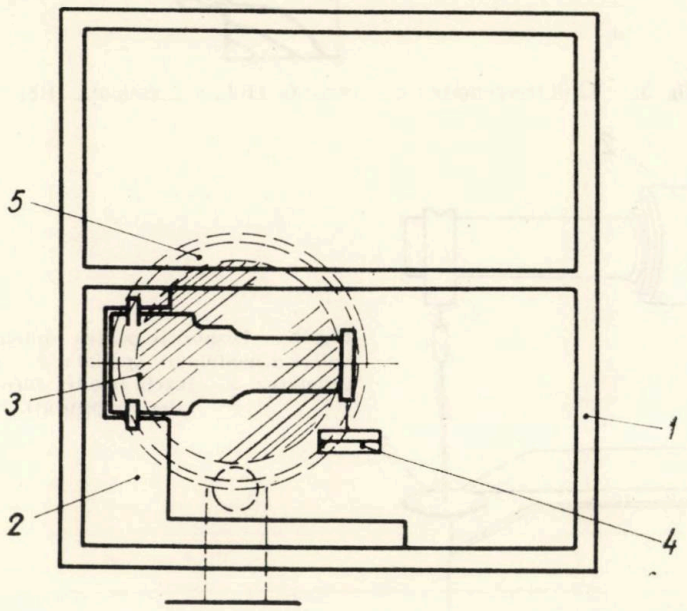


Fig. 2. — Dispozitiv pentru producerea încărcării modelului plan : *1* — rama metalică ; *2* — dispozitiv de prindere ; *3* — fuzeta (model fotoelastic) ; *4* — taler cu greutăţi ; *5* — polaroizii (analizor şi polarizor).

După răcirea cuptorului s-a scos modelul îngheţat şi s-au tăiat lamele conform figurii 6, care s-au examinat apoi în lumina polarizată.

În figura 7 *a*, *b* se dau izocromatele obţinute pentru lama 1.

Pentru determinarea valorii lui σ_0, deci pentru etalonarea materialului, s-a turnat o epruvetă dreptunghiulară din aceeaşi şarjă de turnare

supusă concomitent cu modelul la același regim termic. Rezultatele obținute pentru cele două variante constructive în secțiunile I și II sînt date în tabela 1.

Pentru a confrunta rezultatele experimentale cu calculul lui k după

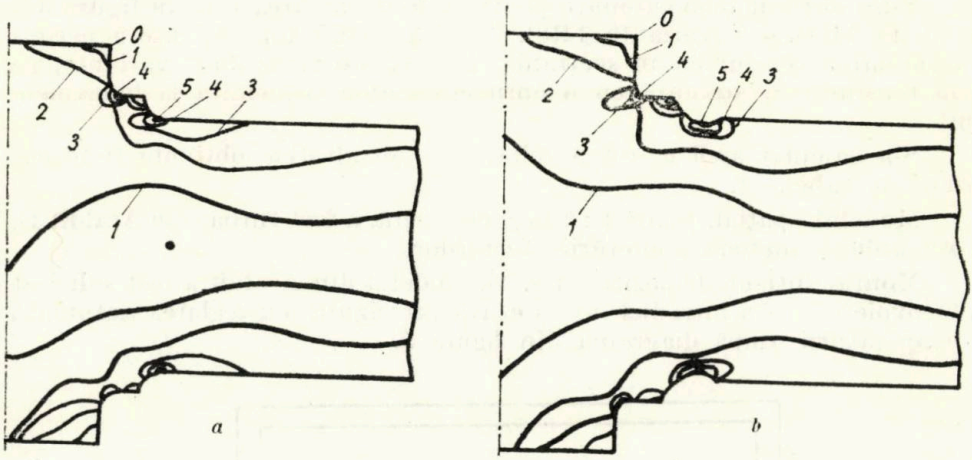


Fig. 3. — Linii izocromate : *a* — varianta 1R4 ; *b* — varianta 1R8.

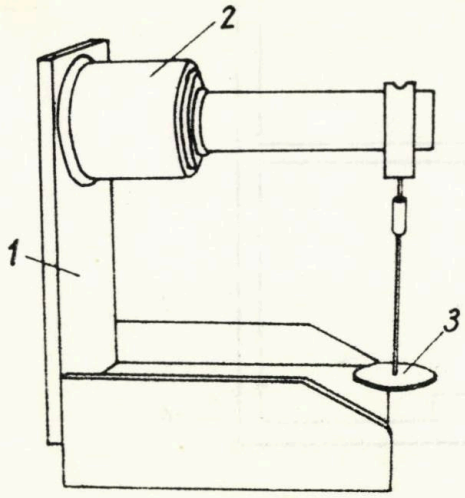


Fig. 4. — Dispozitiv pentru solicitarea la încovoiere a modelului spațial : *1* — dispozitiv de prindere ; *2* — fuzeta (model fotoelastic) ; *3* — taler cu greutăți.

Neuber s-au efectuat calculele cu ajutorul relației (4)

$$\alpha_k = 3\sqrt{\frac{t}{2\rho}} - 1 + \frac{4}{2 + \sqrt{\frac{t}{2\rho}}}, \qquad (4)$$

în care s-a notat cu t adîncimea crestăturii și cu ρ raza de curbură a crestăturii. Relația (4) este valabilă pentru epruveta plată.

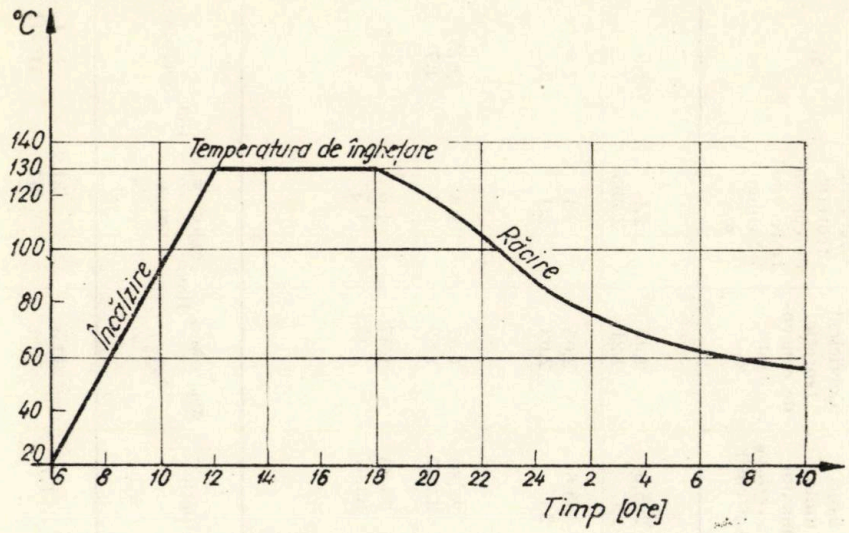


Fig. 5. — Variația temperaturii modelului spațial.

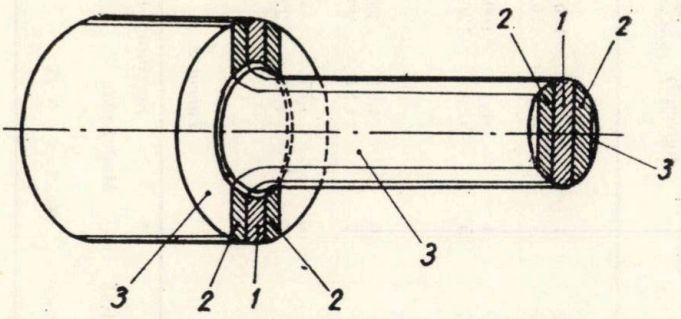


Fig. 6. — Debitarea modelului înghețat — lamele debitate 1, 2, 3.

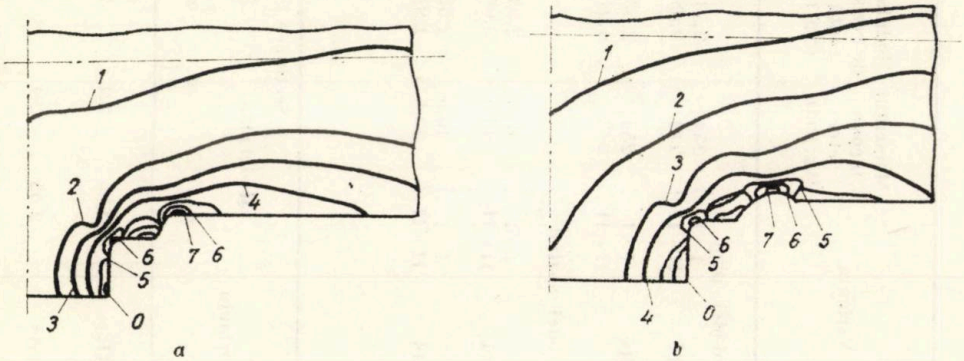


Fig. 7. — Linii izocromate pentru lamela 1 : *a* — varianta 1R4 ; *b* — varianta 1R8.

Tabela 1

Varianta		Momentul încovoietor (kgf/cm)	Modulul de rezistență (cm^3)	Greutatea (kgf)	Ordinul benzii din fibra extremă k	Valoarea benzii σ_0 (kgf/cm^2)	Efort unitar nominal σ_n (kgf/cm^2)	Efort unitar maxim $\sigma_{max}=k.\sigma_0$ (kgf/cm^2)	Coeficient teoretic de concentrare α_{ke}	Coeficient teoretic de concentrare după Neuber α_{kN}	$\frac{\alpha_{kN}-\alpha_{ke}}{\alpha_{kN}}100$ %
Model plan											
1R4	I—I	254	2,53	6,17	4	51,4	100	205,6	2,05	2,1	2,5
	II—II	242	2,08	6,17	5	51,4	116,5	257	2,21	2,393	7
1R8	I—I	254	2,53	6,17	4	51,4	100	205,6	2,05	2,1	2,5
	II—II	242	1,915	6,17	5	51,4	126,5	257	2,03	2,1	3,3
Model spațial											
1R4	I—I	46,5	2,53	3	6	4,81	18,4	28,86	1,57	1,6	1,875
	II—II	43,5	2,08	3	7	4,81	20,9	33,67	1,62	1,7	4,7
1R8	I—I	46,5	2,53	3	6	4,81	18,4	28,86	1,57	1,6	1,875
	II—II	43,5	1,915	3	7	4,81	22,7	33,67	1,45	1,5	2,5

Tabela 2

Varianta	Secțiunea I—I				Secțiunea II—II				$\frac{\alpha_{kpe}-\alpha_{kSe}}{\alpha_{kSe}}100$ %	$\frac{\alpha_{kPN}-\alpha_{kSN}}{\alpha_{kSN}}100$ %	Secțiunea
	Model plan		Model spațial		Model plan		Model spațial				
	α_{kpe}	α_{kpN}	α_{kSe}	α_{kSN}	α_{kpN}	α_{kpN}	α_{kSe}	α_{kSN}			
1R4	2,05	2,1	1,57	1,6	2,21	2,393	1,62	1,7	30,5 36,4	31,2 41	I—I II—II
1R8	2,05	2,1	1,57	1,6	2,03	2,1	1,45	1,5	30,5 36,4	40 40	I—I II—II

Pentru epruveta circulară cu crestătură s-a utilizat o nomogramă a lui Neuber [3] care permite determinarea lui α_k în funcție de elementele geometrice ale crestăturii, t, ρ și a (raza epruvetei în secțiunea minimă).

Valorile obținute s-au trecut în coloana a 9-a a tabelei 1 (α_{kN}), iar în coloana a 10-a s-a calculat diferența procentuală între valoarea calculată și valoarea determinată experimental (α_{ke}). Se observă că toate valorile după Neuber sînt mai mari decît cele determinate experimental.

În tabela 2 se face o sinteză a rezultatelor obținute și o comparație între coeficienții α_k pentru modelul plan (calculat α_{kPN} și determinat experimental α_{kPe}) și pentru modelul spațial (calculat α_{kSN} ; determinat experimental α_{kSe}).

Din coloana a 5-a și a 6-a a tabelei 2 rezultă diferențe esențiale între coeficientul de concentrare a tensiunilor, determinat pe modelul plan și pe modelul spațial.

În consecință, reducerea modelelor spațiale axial-simetrice la modelul plan corespunzător planului de simetrie nu poate fi făcută.

BIBLIOGRAFIE

1. Gh. Buzdugan, *Rezistența materialelor*, Edit. didactică și pedagogică, București, 1964.
2. H. Wolf, *Spannungsoptik*, Springer-Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1961.
3. H. Neuber, *Kerbspannungslehre*, Springer-Verlag, Berlin, 1937.

CERCETĂRI ASUPRA DURABILITĂȚII LA SOLICITĂRI DE CONTACT A OȚELURILOR DE RULMENȚI

A. BERNATH și M. TRENDLER
Centrul de sudură și încercări la oboseală, Timișoara

Se analizează în lucrare problema cercetării experimentale a influenței factorilor metalurgici asupra caracteristicilor de durabilitate la solicitări de contact ale oțelurilor de rulmenți. Se prezintă o mașină de construcție originală concepută pentru acest scop. Se expun rezultatele unor cercetări privind influența conținutului de incluziuni, observat la șarjele din oțel RUL 1 de producție curentă, asupra durabilității la solicitări de contact a unor probe călite la 63—64 HRC, prelevate din semifabricate.

1. După cum se știe, fiabilitatea funcțională a rulmenților este determinată de o serie de factori, care pot fi grupați în trei categorii :

— factori intervenind la elaborarea oțelului de rulmenți și la tratamentele ulterioare — mecanice, termice, termochimice etc. — la care este supus materialul,

— factori intervenind în cursul fabricării rulmenților,

— factori intervenind în cursul exploatării rulmenților.

Pentru a răspunde unor necesități din partea industriei noastre producătoare de rulmenți, la Centrul de sudură și încercări la oboseală din Timișoara au fost inițiate preocupări pentru punerea la punct a metodologiei de cercetare a rolului pe care-l au factorii din prima grupă din clasificarea de mai sus — factori legați de elaborarea și prelucrarea ulterioară a oțelurilor de rulmenți — în fiabilitatea funcțională a rulmenților.

2. O primă problemă care s-a pus odată cu fixarea acestui obiectiv a fost realizarea utilajului de încercare necesar.

Se știe că, pentru studierea influenței diferiților factori care condiționează durabilitatea rulmenților în exploatare, standurile de încercat rulmenți, folosite în fabricile de rulmenți în special pentru determinarea capacității de încărcare, sînt mai puțin adecvate, întrucît la ele influența diferiților factori se suprapune și separarea influenței fiecărui factor în parte este dificilă. În acest scop corespund mai bine mașinile speciale de încercat elemente de rulare, construite în general după scheme relativ simple, încît să permită un control riguros al tuturor condițiilor de încer-

care, care determină solicitarea reală în elementul constituind proba încercată.

3. Pentru a realiza utilajul cel mai adecvat scopului urmărit — determinarea influenţei factorilor dependenţi de oţel asupra durabilităţii rulmenţilor —, s-a efectuat în prealabil o analiză detaliată a literaturii de specialitate consacrate maşinilor de încercat elemente de rulare. A rezultat [1] că există pe plan mondial un număr apreciabil de astfel de maşini, care pot fi grupate în :

— maşini cu încărcare radială, cu contact cilindru pe cilindru, cu două, trei sau patru axe de rotaţie ;

— maşini cu încărcare radială, cu contact sferă pe cilindru în interior (maşina Macks) ;

— maşini cu încărcare axială, cu contact sferă pe sferă, cu patru sau cinci bile ;

— maşini cu încărcare axială, cu contact sferă pe con,

— maşini cu încărcare axială, cu contact sferă pe plan.

4. Analiza tipurilor de maşini existente şi considerarea întregului complex de condiţii impuse la utilaje construite pentru cercetarea influenţei factorilor dependenţi de oţel asupra durabilităţii rulmenţilor au condus la concluzia că, pentru scopul urmărit, tipul constructiv cel mai avantajos este maşina cu încărcare axială cu contact sferă pe plan. Această maşină are o construcţie relativ mai simplă decît celelalte tipuri enumerate, permite operarea cu probe uşor prelucrabile din semifabricate, reproduce o stare de solicitare apropiată de cea produsă în elementele de rulare ale rulmenţilor şi are un randament de încercare satisfăcător.

Singura maşină de acest tip cunoscută din literatura de specialitate studiată este maşina Unisteel [2]. La această maşină încărcarea se realizează prin greutăţi acţionînd prin intermediul unor pîrghii, iar oprirea maşinii se bazează pe sesizarea printr-un traductor mecanoelectric a vibraţiilor verticale produse datorită apariţiei ciupiturilor provocate prin oboseală de contact.

5. La Centrul de sudură şi încercări la oboseală s-a realizat o maşină de tipul menţionat, de o construcţie originală* , la care încărcarea probei se face cu ajutorul unui resort dinamometric de formă cilindrică, iar oprirea maşinii se obţine pe baza variaţiei momentului de frecare la rostogolire dintre proba fixă şi elementul conjugat antrenat de motor, în faza de apariţie şi dezvoltare incipientă a ciupiturilor. Acest sistem permite reglarea sensibilităţii de întrerupere a încercării la o degradare provocată de ciupituri cu mărimea variind în limite relativ restrînse (0,4. . .0,7 mm). Construcţia maşinii este simplă şi compactă, antrenarea făcîndu-se direct de la axa motorului situat în prelungirea axei probei. Ungerea se face prin circuit continuu de ulei, prin cădere liberă.

Dintre caracteristicile tehnice ale maşinii (fig. 1) se menţionează :

— natura contactului : prin rostogolire pură (fără alunecare) ;

— geometria contactului : sferă pe plan ;

* Obiectul unui brevet de invenţie.

— probe : șaibe plane cu diametrul exterior de 20—40 mm ;
— frecvența de solicitare : 5500—11000 solicitări/min ;
— sarcina axială maximă : 500 kgf ;
— motorul de antrenare : 0,6 kW/2750 rot/min ;
— gabarit : 247 × 423 × 650 mm ;
— greutate : 90 kg .

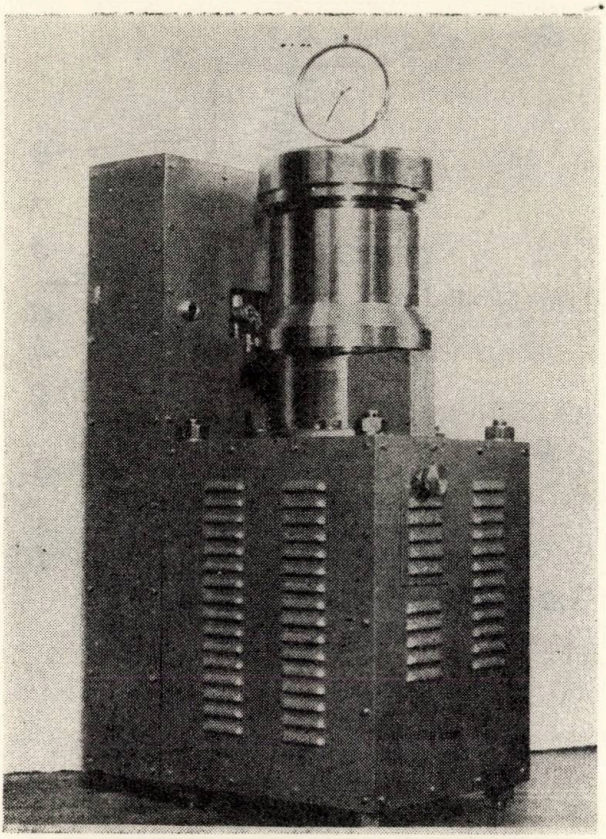


Fig. 1. — Mașină de încercat la oboseală de contact, tip sferă pe plan, probe prelevate din semifabricate de oțeluri de rulmenți.

6. Modul de funcționare a mașinii se poate urmări după schema cinematică din figura 2. Încercarea constă din rostogolirea bilelor *6* peste proba *7*, bilele fiind menținute împreună prin colierul *5* și antrenate în rotație de inelul de rulment axial *4* (de la un rulment 51100) fixat de piesa intermediară *2*, calată la rîndul ei glisant pe axul motorului *1*. Proba este supusă la sarcina axială produsă prin comprimarea resortului dinamometric *8*, preluată prin piesa intermediară *2* și rulmentul radial-axial *3* de către batiul mașinii. Prin reglarea comprimării resortului dinamometric *8*, controlată de comparatorul *12*, se obține solicitarea dorită, forța într-un punct de contact rezultînd prin împărțirea sarcinii axiale la numărul

bilelor. Pentru micşorarea sarcinii axiale necesare obţinerii unei solicitări de contact date, colierul *5* conţine numai jumătate din numărul bilelor corespunzătoare rulmentului axial al cărui inel se foloseşte drept piesă conjugată *4*. Numărul de rotaţii efectuate poate fi citit pe numărătorul *11*, cuplat la axa motorului prin intermediul unui reductor melc-roată melcată. Momentul de frecare la rostogolire, exercitat pe probă de inelul *4*

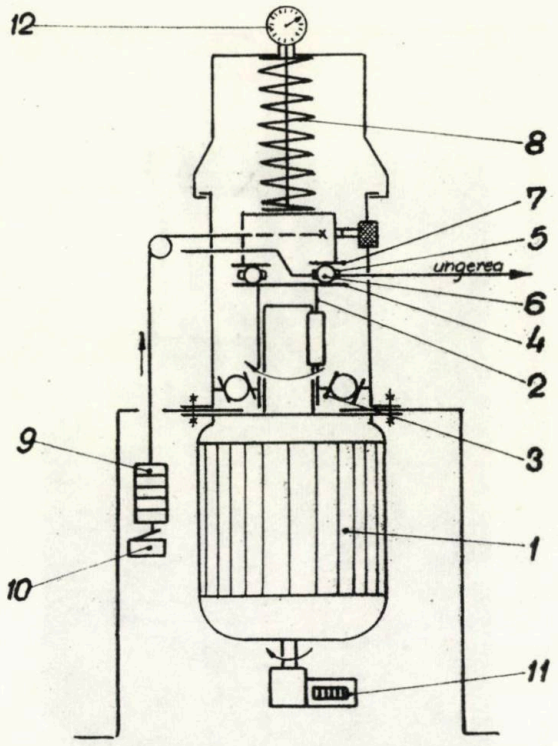


Fig. 2. — Schema cinematică a maşinii.

antrenat de motor, este echilibrat cu ajutorul greutăţilor *9*. Cînd, prin creşterea momentului de frecare datorită apariţiei ciupiturii, greutăţile *9* sînt ridicate, microîntrerupătorul *10* este acţionat, deconectînd prin intermediul unui circuit de releu motorul *1*.

Parametrii care se determină la încercare sînt solicitarea şi durabilitatea corespunzătoare apariţiei unei ciupituri incipiente (de o mărime dată). Durabilitatea D se determină din citirea pe numărătorul *11*, folosind relaţia $D = \frac{N}{2} \cdot m$ (cicluri), unde N este numărul de rotaţii efectuate, iar m numărul bilelor din colierul *5*. Presiunea hertziană maximă p_{max} se determină din relaţia $p_{max} = 468 \sqrt[3]{P_0/m \cdot d^2}$ (kgf/mm^2), unde P este încărcarea axială determinată din diagrama de etalonare pe baza citirii pe comparatorul *12*, iar d diametrul bilelor.

7. Se știe că distrugerea rulmenților poate apărea în urma unor fenomene de uzură determinate de frecarea de alunecare pronunțată a suprafețelor în contact, prin fenomene de coroziune a elementelor de rulare, prin gripare provocată de o lubrifiere insuficientă, prin fisurare datorită unei comportări fragile a oțelului și apariției unor solicitări dinamice fundamentale. Aceste fenomene pot fi însă evitate, sau cel puțin mult diminuate, prin măsuri constructive, tehnologice și de întreținere corespunzătoare. În cazul cînd astfel de deteriorări sînt eliminate, distrugerea apare în majoritatea cazurilor sub formă de ciupituri (*pitting*), produse prin detașarea de material rezultată în urma producerii și progresării unor fisuri de oboseală în plane înclinate cu 45° față de suprafață, fisurile fiind amorsate din concentratori interni sau externi [3].

O condiție esențială a mașinilor de încercat elemente de rulare la oboseală de contact este ca ele să reproducă tipul de distrugere ce apare la rulmenții în exploatare. În acest caz mașina de încercare va reproduce *in vitro* fenomenul de distrugere ce intervine la rulmenți și, chiar dacă durabilitățile obținute la mașina de încercare nu vor corespunde numeric cu cele din exploatare sau obținute pe standuri de încercat rulmenți, avînd spre exemplu aceeași presiune hertziană maximă, rezultatele în cele două cazuri vor putea avea o similitudine, adică ordonarea rezultatelor după parametrul studiat va fi aceeași [4].

O altă condiție importantă la mașinile de încercat elemente de rulare este aceea ca deteriorarea să apară pe elementul de rulare care constituie proba, înaintea deteriorării elementelor conjugate, deci în cazul mașinii descrise pe probă înaintea bilelor sau a inelului interior. Avînd în vedere că duritatea probei și a elementelor conjugate, nu poate fi, în general, diferențiată sensibil, condiția aceasta poate fi realizată numai prin reducerea numărului de solicitări sau a presiunii de contact pe celelalte elemente. La mașina construită, în cazul bilelor se realizează reducerea numărului de solicitări suportate de un punct prin mutarea punctului de contact în cursul încercării pe toată suprafața bilei, iar în cazul inelului interior reducerea solicitării se realizează datorită contactului sferă pe suprafață concavă, față de contactul sferă pe plan la probă.

8. Din încercările preliminare efectuate pe mașina construită, la care presiunea de contact a fost reglată la diferite valori, astfel încît s-au obținut distrugeri într-un interval de $1-10^3$ ore ($0{,}33\cdot10^6-330\cdot10^6$ cicluri), a rezultat că deteriorarea apare totdeauna sub formă de ciupituri produse prin fenomenul de oboseală de contact, în modul descris anterior. Pe probă apare deja după o durată foarte scurtă de solicitare o urmă circulară, provocată de deformarea plastică a oțelului, urma adîncindu-se cu timpul, ca apoi, aproape de sfîrșitul încercării, să apară ciupituri foarte fine, cu adîncimea sub 0,1 mm, de obicei în număr mai mare; una dintre ciupituri (rar mai multe simultan) se dezvoltă apoi, mărindu-se la cîteva zecimi de milimetri și producînd deconectarea mașinii.

Încercările au arătat de asemenea că, în general, ciupiturile apar mai întîi pe probă și nu pe elementele de rulare conjugate, dacă se respectă următoarele:

— bilele se schimbă la fiecare încercare, iar inelul inferior la cel mult patru încercări;

— duritatea bilelor şi a inelului interior este peste 61 HRC;

— este asigurată o ungere corespunzătoare, încît să nu se producă o încălzire pronunţată a elementelor de rulare.

9. În cadrul cercetărilor efectuate, într-o primă etapă, cu maşina construită au fost examinate trei şarje de oţel de rulment RUL 1, notate cu *A*, *B* şi *C*, diferenţiate în ceea ce priveşte conţinutul lor de incluziuni. Pentru a obţine o concludenţă statistică a rezultatelor din fiecare şarjă au fost încercate cîte 20 de probe*, solicitarea de contact fiind astfel aleasă, încît distrugerea să se producă într-un interval de 6—48 de ore (aproximativ $2 \cdot 10^6 - 16 \cdot 10^6$ cicluri de solicitare). Aceasta s-a obţinut cu o încărcare axială $p_{max} = 468 \sqrt[3]{160/4 \cdot 4{,}76^2} = 566$ kgf/mm², lucrînd cu probe în formă de şaibe inelare, cu diametrul exterior de 24 mm şi grosimea de 4 mm, solicitate la oboseală de contact prin rostogolire pură, efectuată cu 4 bile cu diametrul de 4,76 mm.

Dintre şarjele examinate, *A* şi *B* au fost şarje elaborate în ţară, alese dintr-un număr mai mare**, astfel încît conţinutul de incluziuni să difere cît mai mult, numărul total al incluziunilor fiind la şarja *A* cu aproape 50% mai mare decît la şarja *B*; şarja *C* a fost din oţel provenit din import, cu un conţinut de incluziuni apropiat de cel al şarjei *B*.

Probele din diferite şarje au fost tratate termic împreună, la o duritate de 63—64 HRC, apoi suprafeţele de lucru au fost rectificate şi superfinisate pînă la un grad de prelucrare similar cu cel al căilor de rulare ale rulmenţilor.

Pe probele astfel confecţionate au fost efectuate determinări de duritate Rockwell, determinări de microincluziuni, după care probele au fost supuse la încercări de durabilitate la solicitări de contact. Rezultatele determinărilor executate pe cele trei şarje examinate sînt trecute în tabelele 1 *a*, 1 *b* şi 1 *c*.

10. Examinările de duritate după Rockwell s-au efectuat conform STAS 8251—68, în puncte situate în afara căilor de rulare, dar suficient de apropiate de acestea, pentru ca să reflecte duritatea în zona supusă solicitărilor de contact. Pe fiecare probă s-au efectuat 6 determinări, cifrele din tabele fiind media celor 6 durităţi. Durităţile medii măsurate au fost cuprinse în toate cazurile în limitele 63,0—64,0 HRC, dovadă a omogenităţii oţelurilor şi a tratamentului tehnic îngrijit executat.

11. Determinarea conţinutului de incluziuni s-a efectuat la fiecare probă la mărirea de 500 ×, prin numărarea separată a incluziunilor peste 2 μm şi a tuturor incluziunilor pe o zonă inelară cu diametrul 17 mm

---

* De fapt s-au prelevat cîte 10 epruvete sub formă de şaibă plană, prin prelucrarea ambelor feţe obţinîndu-se însă cîte 20 de suprafeţe de încercare.

** Au fost examinate în acest scop conţinuturile de incluziuni a 15 şarje din producţia curentă a uneia din uzinele siderurgice din ţară.

Tabela 1 a

Durabilitatea, duritatea și conținutul de incluziuni al probelor prelevate din șarja *A*

n	N 10^6 cicluri	P	$N - N_0$ 10^6 cicluri	Duritatea HRC	Conținutul de incluziuni		
					total	$\geqslant 2\ \mu m$	plastice*
1	1,100	0,0341	0,050	63,7	1452	44	—
2	1,173	0,0831	0,123	63,6	1356	50	2
3	1,210	0,1322	0,160	63,6	1600	60	4
4	1,251	0,1812	0,201	63,7	1566	52	12
5	1,273	0,2302	0,223	63,2	1395	48	2
6	1,309	0,2793	0,259	65,6	1472	64	—
7	1,345	0,3283	0,295	63,3	1412	52	—
8	1,370	0,3774	0,320	64,1	1668	58	4
9	1,423	0,4264	0,373	65,5	1534	68	6
10	1,479	0,4755	0,429	63,9	1698	64	8
11	1,546	0,5245	0,496	64,0	1739	78	—
12	1,607	0,5736	0,557	63,7	1528	48	—
13	1,662	0,6226	0,612	63,5	1432	42	4
14	1,727	0,6717	0,677	63,4	1626	66	—
15	1,805	0,7207	0,755	63,8	1640	56	10
16	1,882	0,7698	0,832	63,5	1378	46	6
17	1,979	0,8188	0,929	63,0	1520	40	—
18	2,100	0,8678	1,050	63,8	1306	56	8
19	2,129	0,9169	1,079	62,9	1472	42	16
20	2,350	0,9659	1,300	63,0	1614	64	6
					Σ 30408	Σ 1098	

* Lungimea totală (μm).

Tabela 1 b

Durabilitatea, duritatea și conținutul de incluziuni al probelor prelevate din șarja *B*

n	N 10^6 cicluri	P	$N - N_0$ 10^6 cicluri	Duritatea HRC	Conținutul de incluziuni		
					total	$\geqslant 2\ \mu m$	plastice *
1	0,911	0,0341	0,091	64,0	1298	106	—
2	1,032	0,0831	0,212	63,6	1232	159	—
3	1,187	0,1322	0,367	63,6	1137	133	8
4	1,229	0,1812	0,409	63,7	1267	143	—
5	1,387	0,2302	0,567	63,5	1075	88	—
6	1,471	0,2793	0,651	63,1	974	145	17
7	1,565	0,3283	0,745	64,0	1195	127	—
8	1,619	0,3774	0,799	63,9	1036	86	—
9	1,755	0,4264	0,935	63,7	861	77	2
10	1,903	0,4755	1,083	64,1	801	71	10
11	2,007	0,5245	1,187	63,7	1067	112	6
12	2,109	0,5736	1,289	63,9	814	137	—
13	2,346	0,6226	1,526	64,0	1179	83	—
14	2,541	0,6717	1,721	63,5	923	97	2
15	2,706	0,7207	1,886	63,4	1114	92	12
16	2,718	0,7698	1,898	63,8	1174	97	—
17	2,885	0,8188	2,065	64,0	1349	103	—
18	3,186	0,8678	2,366	63,2	950	113	—
19	3,522	0,9169	2,702	63,8	1040	64	—
20	5,327	0,9659	4,307	64,0	1072	64	—
					Σ 21538	Σ 2097	

* Lungimea totală (μm).

Tabela 1 c

Durabilitatea, duritatea şi conţinutul de incluziuni al probelor prelevate din şarja *C*

n	N 10^6 cicluri	P	$N - N_0$ 10^6 cicluri	Duritatea HRC	Conţinutul de incluziuni		
					total	$\geqslant 2$ μm	plastice*
1	1,202	0,0341	0,012	63,6	774	64	4
2	1,234	0,0831	0,044	63,9	940	78	—
3	1,281	0,1322	0,091	63,7	726	60	6
4	1,315	0,1812	0,125	63,8	649	63	—
5	1,318	0,2302	0,188	63,2	846	102	—
6	1,378	0,2793	0,188	63,8	662	72	—
7	1,408	0,3283	0,218	63,8	984	64	—
8	1,462	0,3774	0,272	63,9	988	98	2
9	1,531	0,4264	0,341	63,4	864	76	—
10	1,610	0,4755	0,420	64,0	942	84	5
11	1,730	0,5245	0,540	63,2	878	72	—
12	1,874	0,5736	0,684	63,9	658	66	—
13	2,093	0,6226	0,903	63,5	718	68	—
14	2,395	0,6717	1,205	63,6	760	56	—
15	2,619	0,7207	1,429	63,5	672	56	2
16	2,830	0,7698	1,640	63,6	836	80	—
17	2,942	0,8188	1,752	63,8	687	62	—
18	3,075	0,8678	1,885	63,6	916	84	4
19	3,513	0,9169	2,323	63,7	976	96	—
20	5,003	0,9659	3,813	63,5	1052	74	—
					Σ 17126	Σ 1455	

* Lungimea totală (μm).

şi de lăţime aprox. 0,4 mm, situată exact pe calea de rulare la încercarea la oboseală de contact *. Rezultatele obţinute arată că numărul incluziunilor plastice este relativ redus, majoritatea incluziunilor fiind de tip fragil. La probele din cele trei şarje numărul total al incluziunilor variază între 650—1750, iar cel al incluziunilor mai mari de 2 μm între 40—150.

12. Durabilităţile au fost determinate pe maşina construită în condiţiile menţionate anterior ($p_{max} = 566$ kgf/mm²). În tabelele 1*a*, 1*b* şi 1*c* durabilităţile au fost trecute într-un şir crescător, permiţînd la cele trei şarje examinate prelucrarea rezultatelor după metodologia expusă în [5] şi ridicarea curbelor de distribuţie Weibull, prezentate în figura 3, în coordonatele : probabilitatea de distrugere P — durabilitatea relativă $(N - N_0)$, unde N_0 este limita inferioară a durabilităţii dintr-un lot.

Pe baza reprezentărilor din figura 3 au putut fi determinate principalii parametri statistici ai celor trei distribuţii prezentate în tabela 2, corespunzînd celor trei şarje (A, B, C) analizate.

13. Pentru a vedea dacă între variaţia din cadrul aceleiaşi şarje a durabilităţii probelor şi a durităţii lor, respectiv a conţinutului lor de incluziuni, există vreo corelaţie, este suficientă examinarea coloanelor durităţilor, respectiv a conţinuturilor de incluziuni, din tabelele 1*a*, 1*b*, 1*c*, în care probele sînt ordonate după creşterea durabilităţii lor. Se observă

* S-a folosit metoda numărării şi nu metoda comparării conf. STAS 5949—65, întrucît pe de o parte diferenţele în conţinutul de incluziuni după STAS erau în cazul extrem cel mult de 1,5 puncte, iar pe de alta după STAS punctajele incluziunilor de diferite tipuri nu pot fi compuse într-o cifră rezultantă.

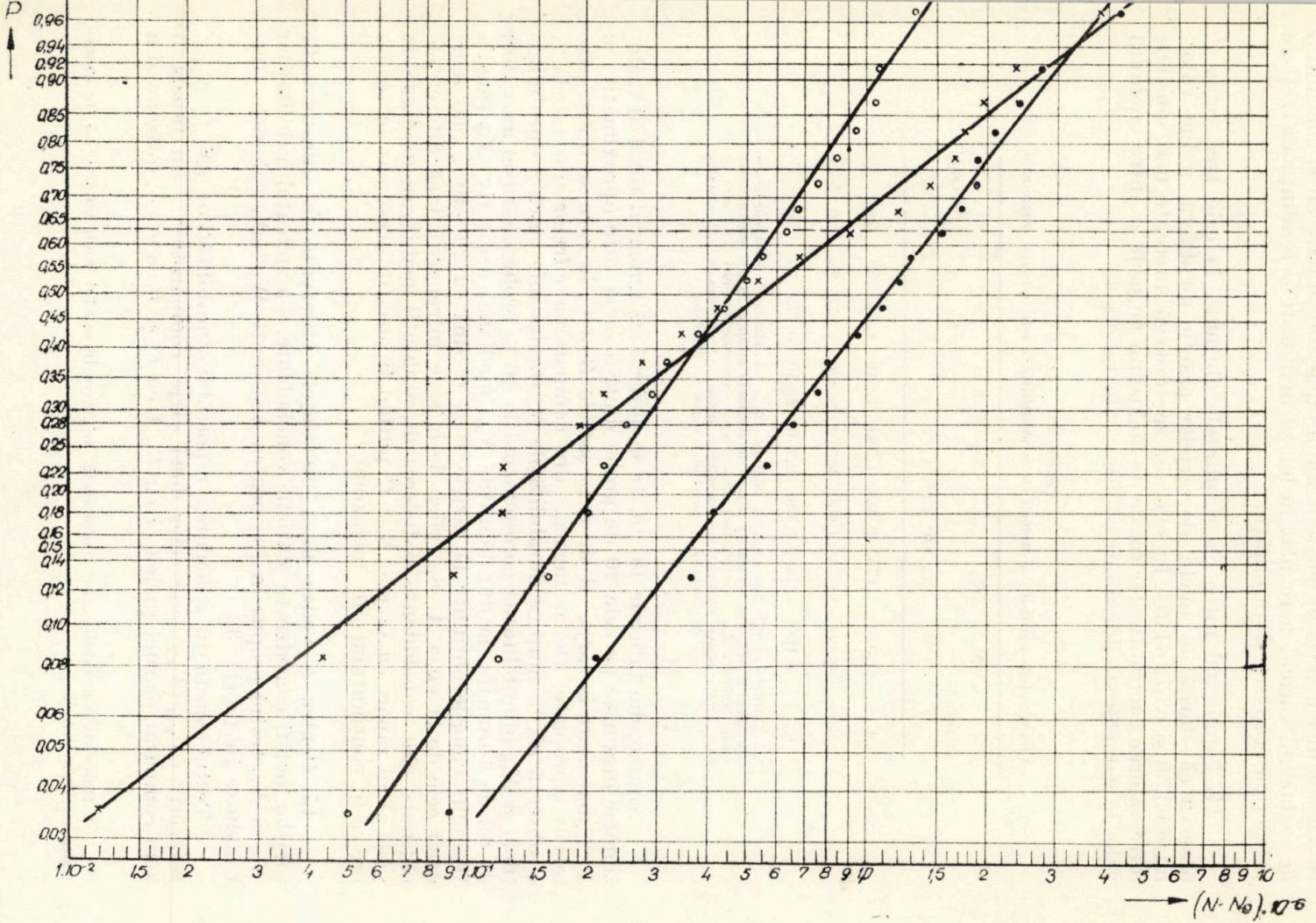


Fig. 3. — Dreptele de distribuție Weibull ale șarjelor examinate.

că o astfel de corelaţie nu poate fi stabilită, atît duritatea, cît şi conţinutul de incluziuni variind neregulat în loc să manifeste o tendinţă de creştere paralel cu creşterea durabilităţii.

14. Comparînd între ele rezultatele obţinute la cele trei şarje, se observă că durităţile medii ale şarjelor practic nu diferă, avînd valori între 63,59 şi 63,72 HRC. În schimb, se observă diferenţe mai sensibile între valorile conţinuturilor totale de incluziuni pe şarje şi între unele din valorile caracteristicilor de durabilitate din tabela 2.

Tabela 2

Caracteristicile distribuţiilor Weibull ale durabilităţilor la cele trei şarje examinate

Şarja	N_0	N_{10}	N_{50}	N_W	N_a	b	n	$\pm \frac{Q_b}{\%}$	GL
	în 10^6 cicluri								
A	1,050	1,175	1,495	1,585	1,640	1,450	20	26	19
B	0,820	1,075	1,950	2,210	2,320	1,275	20	26	19
C	1,190	1,238	1,730	2,240	2,050	0,772	20	26	19

LEGENDĂ: N_0 – durabilitatea minimă; N_{10} – durabilitatea corespunzătoare distrugerii a 10% din populaţie; N_{50} – durabilitatea mediană; N_W – durabilitatea medie Weibull; N_a – durabilitatea caracteristică (corespunzînd unei distrugeri de 63,2%); b – panta Weibull; n – numărul de probe; Q_b – eroarea de 10 % a pantei Weibull; GL – numărul gradelor de libertate.

Anume, din tabelele 1*a*, 1*b*, 1*c* se observă că numărul total al incluziunilor însumate pe cele 20 de probe dintr-o şarjă este aproximativ cu 50 % mai mare la şarja A decît la şarjele B şi C, la care se obţin cifre relativ apropiate. De asemenea, din compararea cifrelor din tabela 2, se observă că, în timp ce durabilităţile N_0 (limita inferioară a durabilităţilor) şi N_{10} (durabilitatea corespunzînd la 10 % probe distruse) au valori destul de apropiate, la durabilităţile N_{50} (mediana) respectiv N_W (media Weibull) valorile obţinute la şarjele B şi C sînt cu 20—40 % mai mari decît cele de la şarja A. Se ridică de la sine întrebarea dacă diferenţele obţinute sînt concludente, reducerea durabilităţii medii (sau mediane) la şarja A în raport cu şarjele B şi C putînd fi pusă în acest caz în seama creşterii conţinutului de incluziuni.

15. Pentru a vedea dacă diferenţele observate la durabilităţile şarjelor pot fi considerate statistic concludente, s-a aplicat durabilităţilor N_{10} şi N_W testul propus în [6] pentru distribuţii Weibull, calculele efectuîndu-se în tabela 3.

Testul constă în calcularea raportului durabilităţilor $(N_{10})_1/(N_{10})_2$, respectiv $(N_W)_1/(N_W)_2$, ale celor două şarje comparate * — în tabela 3 s-au comparat pe rînd şarjele A cu B, A cu C şi B cu C —, precum şi a

* Rapoartele durabilităţilor comparate se scriu în aşa fel încît valorile să fie supraunitare: $(N)_1 > (N)_2$.

numărului total al gradelor de libertate (GL) ale celor două distribuții, în cazul de față

$$(GL)_1 \cdot (GL)_2 = (n_1 - 1) \cdot (n_2 - 1) = (20 - 1) \cdot (20 - 1) = 361,$$

unde n_1 și n_2 sînt numerele termenilor din cele două distribuții. În funcție de aceste mărimi, precum și de panta b a distribuției Weibull, se pot determina din diagramele date în [6], atît pentru raportul $(N_{10})_1/(N_{10})_2$, cît și pentru $(N_W)_1/(N_W)_2$, nivelele de certitudine aferente q_{10} și q_W, care eprezintă probabilitatea ca aceste rapoarte să corespund ă la valori

Tabela 3

Compararea parametrilor N_{10} și N_W ai distribuțiilor Weibull ale durabilităților la cele trei șarje examinate

Șarjele comparate	b	$(GL)_1 \times (GL)_2$	$\frac{(N_{10})_1}{(N_{10})_2}$	$\frac{(N_W)_1}{(N_W)_2}$	q_{10}	$\bar{q}_{10}$	q_W	$\bar{q}_W$
A	1,450	361	1,09	1,33	0,55	0,55	0,90	0,89
B	1,275				0,55		0,88	
A	1,450	361	1,05	1,41	0,53	0,52	0,92	0,85
C	0,772				0,51		0,78	
B	1,275	361	1,15	1,01	0,57	0,56	0,50	0,50
C	0,772				0,55		0,50	

LEGENDĂ: b – panta Weibull; GL – numărul gradelor de libertate; N_{10} – durabilitatea corespunzătoare distrugerii a 10% din populație; N_W – durabilitatea medie Weibull; q_{10}, q_W – nivelul de certitudine pentru durabilitatea N_{10}, respectiv N_W, calculat separat pentru cele două valori ale pantelor Weibull b, ale durabilităților comparate, $\bar{q}_{10}$, $\bar{q}_W$ mediile valorilor de mai sus.

statistic diferite. În general se consideră că dacă $q > 0{,}85 - 0{,}90$, atunci diferențele dintre valorile $(N_{10})_1$ și $(N_{10})_2$, respectiv $(N_W)_1$ și $(N_W)_2$, pot fi considerate concludente din punct de vedere statistic. Dacă pantele b_1 și b_2 ale celor două distribuții diferă, evaluarea se face mai întîi ca și cum ambele distribuții ar avea panta b_1, apoi ca și cum ele ar avea panta b_2 și la sfîrșit se face o medie a valorilor q_{10}, respectiv q_W, astfel obținute.

Valorile calculate în tabela 3, pentru $\bar{q}_{10}$ și $\bar{q}_W$ arată că în cazul comparării șarjelor B cu C nu există diferențe sensibile pentru nici una din durabilitățile N_{10} și N_W, de vreme ce în cazul comparării șarjelor A cu B și A cu C diferențele sînt la limitele valorilor considerate drept concludente. Se va admite deci că mediile N_W ale șarjelor A cu B și A cu C diferă semnificativ, fără însă ca durabilitățile N_{10} ale acestor șarje să fie diferențiate.

16. În concluzie, se poate afirma că diferențele observate la conținutul de incluziuni, în cazul cînd ele ajung de ordinul de mărime de

50 % (în ceea ce priveşte numărul total, inclusiv incluziunile mici, observabile la mărirea 500 ×), încep să provoace o reducere a durabilităţilor medii N_W, fără însă a provoca încă o diferenţiere concludentă a durabilităţilor N_{10}, la care se distrug 10 % din probele încercate. Întrucît diferenţe mai mari de 50 % în numărul incluziunilor nu s-au observat la examinarea unui număr mai mare de şarje şi întrucît conţinuturile obţinute sînt comparabile cu cele date în literatură pentru şarje din oţel echivalent cu RUL-1, elaborate în uzine siderurgice moderne din străinătate [7], se consideră că oţelul elaborat în ţară este satisfăcător sub raportul conţinutului de incluziuni.

O altă remarcă ce trebuie relevată în concluzii este aceea că maşina construită s-a dovedit adecvată pentru cercetarea diferitelor influenţe metalurgice asupra caracteristicilor de durabilitate la solicitări de contact ale oţelurilor de rulmenţi.

BIBLIOGRAFIE

1. * * * *Maşini de încercare a elementelor de rulare la oboseală de contact*, studiu-memoriu tehnic CSIO, contract M 18/1970.
2. * * * *New bearing fatigue testing machine from Distington*, Metallurgia. The british journal of Metals, **69**, *411* (1964), 50.
3. W. E. Littman, L. E. Windner, *Propagation of contact fatigue from surface and subsurface origins*, Transactions ASME, seria D, **88**, *3* (1966), 624–636.
4. J. D. Morrow, *Correlation of the pitting fatigue life of bearings with rolling contact rig data*, Transactions ASME, seria D, **88**, *3* (1966), 583–588.
5. * * * *The Weibull distribution function for fatigue life*, Materials, Research and Standards, **2**, *5* (1962), 405–411.
6. L. G. Johnson, *The statistical treatment of fatigue experiments*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1964.
7. R. F. Johnson, J. F. Sewell, *Bearing properties of 1 % C–Cr steel as influenced by steelmaking practice*, J. Iron and Steel Inst., **196**, *4* (1960), 414–444.

CERCETĂRI ASUPRA DURABILITĂȚII LA UZURĂ A METALELOR PRIN ÎNCERCĂRI CU DISC ROTATIV

M. RAȚIU și N. FARBAȘ
Centrul de sudură și încercări la oboseală, Timișoara

Se analizează concludența încercărilor cu disc rotativ abraziv — tip Nieberding — pentru aprecierea susceptibilității la degradare a materialelor utilizate în construcția mecanismelor cu cuple cinematice cu frecare uscată de alunecare. Pentru definirea calimetrică univocă a capacității de încărcare la uzare se preconizează reglementarea detaliată a metodicii de încercare cu epruvetă de comparație, aplicată într-un regim stabilizat, cu viteză de uzare constantă. În condițiile menționate s-au executat o serie de investigații asupra comportării straturilor depuse prin suduri de încărcare, constatîndu-se o înaltă reproductibilitate a scării de durabilitate la uzare; eterogenitatea abrazivului și durata încercării, evaluată după epuizarea perioadei de rodare, nu mai influențează practic rezultatele determinărilor.

1. Examinarea comportării mecanice a structurilor superficiale ale pieselor metalice de la diverse mecanisme în conjuncția complexă a proceselor de uzare din exploatare constituie încă o problemă deschisă pentru tehnica de laborator, întrucît lipsește o reglementare uniformă și univocă — pe plan mondial și internațional — a metodei de încercare concludentă pentru practica industrială. Prin determinarea durității de imprimare după metoda Rockwell sau Vickers — singura încercare mecanică consacrată în prezent la examinarea straturilor superficiale —, se evidențiază de fapt rezistența la compresiune locală cvasistatică, o solicitare esențial diferită de acțiunile de degradare prin tăiere care se manifestă pe suprafețele de contact ale cuplei de frecare cu o deplasare relativă, de alunecare sau de rostogolire.

Pentru prospectarea capacității metalelor de a suporta procesul de uzare în regim de frecare uscată, se tinde în ultimele două decenii să se introducă încercări de anduranță accelerate, constînd din încercări de uzare de alunecare în contact cu materiale abrazive. Aceste încercări simulează în principal regimul de exploatare pentru uneltele terasiere, malaxoare, concasoare și altele.

Metodele de încercare la uzare abrazivă practicate pe plan mondial prezintă o varietate de condiții (tabela 1). Se recurge principial la soluția

preconizată de Nieberding [1]: expunerea probei la acțiunea erozivă a unui disc rotativ de șlefuit, pe care s-a aplicat un material abraziv cu suport textil sau din hîrtie. De la o metodă la alta diferă parametrii încercării (presiunea, viteza, parcursul) și condițiile de evaluare a uzurii (măsurarea directă sau raportarea la uzura unei epruvete de referință). În aceste condiții, rezultatele obținute în prezent la diversele metode de încercări de uzare cu disc de șlefuit de tip Nieberding nu mai pot fi acceptate drept baze unitare de comparație pentru calitatea materialelor.

2. Metodologia de încercare prevalentă pentru prospectarea comportării straturilor superficiale reclamă folosirea epruvetelor cu dimensiuni cît mai mari, expuse la un parcurs de șlefuire cît mai lung. În aceste condiții, se obține o uzură suficient de amplă pentru a se îngloba în rezultatele încercărilor durabilitățile diferențiate, pe suprafață și în adîncime, ale materialului eterogen — macro- și microstructural — depus la sudare. Menținînd discurile cu diametre uzuale pînă la Ø 350 mm, majorarea parcursului epruvetei se obține prin dublarea discurilor și diminuarea avansului radial al traseului în spirală, astfel ca epruveta să treacă de mai multe ori peste aceleași granule abrazive. Raportul dintre diametrul epruvetei și avansul radial, care reprezintă de fapt numărul de treceri ale epruvetei peste aceleași granule de abraziv, constituie un parametru specific fiecărei metode de examinare a uzurii abrazive. Mărirea raportului menționat este avantajoasă, întrucît se atinge stabilizarea procesului de uzare prin uniformizarea acuității de șlefuire a abrazivului, fapt care în final reduce dispersia rezultatelor încercărilor.

În practica încercărilor de uzare se determină fie uzura liniară, U, măsurată la o durată de încercare dată sau după un anumit parcurs de șlefuire, fie viteza de uzare în faza stabilizată.

Pentru aprecierea capacității de încărcare a materialului la acțiunea de uzare se recurge la indicarea durabilității sub forma unor caracteristici reciproce caracteristicilor de uzare, și anume:

— durata de uzare, t, pentru a se atinge o anumită uzură U,

— durabilitatea la uzare t/U, mărimea reciprocă a vitezei de uzare.

Caracteristicile de durabilitate sînt preluate în prezent în dimensionarea organelor de mașini pentru asigurarea unei anumite durate de funcționare.

Determinarea geometrică a uzurii — liniare sau volumice — este grevată de erori mari, întrucît apar inerente abateri de planitate pe suprafața uzată, care afectează orice măsurare discretă a dimensiunilor. O măsurare integrată a uzurii se asigură la determinarea uzurii masice prin cîntărirea epruvetei înainte și după încercare.

Pentru reducerea influenței eterogenității (structurale și geometrice) a amestecului de granule abrazive se recurge adeseori la dublarea încercării cu o epruvetă de referință, etalon; epruveta de referință se expune unei încercări pe același disc de șlefuire, în zone adiacente celor parcurse de epruveta din materialul examinat. Prin raportarea uzurilor — liniară, volumică sau masică — determinate pe epruveta din materialul examinat U și pe epruveta de referință U_r, se obțin caracteristici calimetrice

relative, independente de variația acuității de ștefuire a hîrtiei abrazive folosite, sub forma :

— uzura relativă U/U_r, respectiv

— durabilitatea relativă U_r/U.

3. O analiză a desfășurării procesului de uzare în situația specifică a încercărilor pe disc de tip Nieberding relevă două faze distincte :

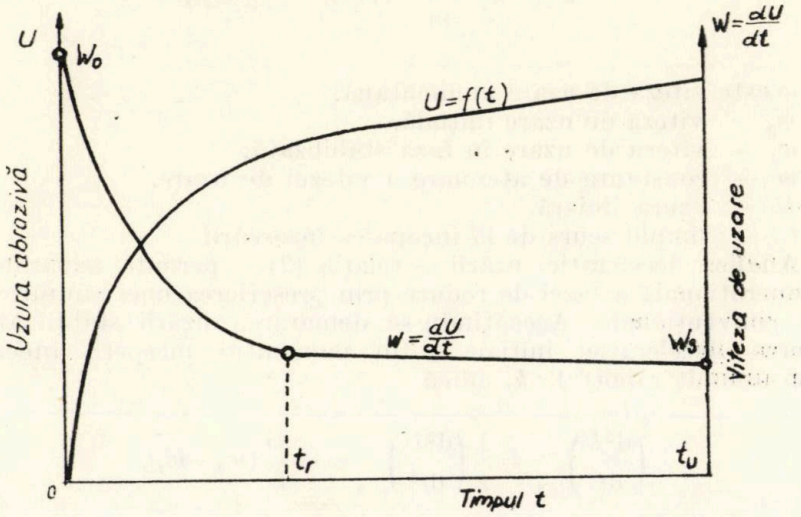


Fig. 1. — Modelul matematic al evoluției în timp a uzurii abrazive și a vitezei de uzare.

— uzarea primară — rodarea —, care apare la așezarea epruvetei și durează atît timp cît degradarea nu cuprinde întreaga suprafață frontală a epruvetei, și

— uzarea secundară, care intervine numai după epuizarea uzării primare.

În prima fază, viteza de uzare $\left(w = \dfrac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t}\right)$ preia o valoare maximă, pentru ca să se atenueze odată cu progresarea degradării. În cea de-a doua fază, viteza de uzare atinge o valoare constantă, independentă de timp. Din cauza continuității procesului nu este însă posibilă o delimitare a celor două etape, viteza de uzare scăzînd progresiv pînă cînd devine practic constantă.

Pentru descrierea procesului de uzare abrazivă, ținînd seama de continuitatea degradării, se poate adopta drept model matematic funcția (fig. 1) :

$$w(t) = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t} = (w_0 - w_s)\, \mathrm{e}^{-mt} + w_s, \qquad (1)$$

de unde decelerația procesului este

$$\frac{d^2U}{dt^2} = -m\,(w_0 - w_s)\,e^{-mt}, \tag{2}$$

iar uzura se exprimă sub forma

$$U(t) = \frac{w_0 - w_s}{m}(1 - e^{-mt}) + w_s t, \tag{3}$$

unde

w este viteza de uzare momentană,
w_0 — viteza de uzare inițială,
w_s — viteza de uzare în faza stabilizată,
m — constanta de atenuare a vitezei de uzare,
U — uzura liniară,
t — timpul scurs de la începerea încercării.

Analiza decelerației uzării — relația (2) — permite separarea univocă operațională a fazei de rodare prin prescrierea unei anumite valori-limită convenționale. Acceptîndu-se demararea uzării stabilizate după reducerea decelerației inițiale — din momentul începerii încercării — într-un anumit raport $1 : k$, adică

$$\left(\frac{d^2U}{dt^2}\right)_{t=t_r} = \frac{1}{k}\left(\frac{d^2U}{dt^2}\right)_{t=0} = -\frac{m}{k}(w_0 - w_s), \tag{4}$$

rezultă durata perioadei de rodare t_r din condiția

$$e^{-mt_r} = \frac{1}{k}\ ;\ t_r = \frac{\ln k}{m}. \tag{5}$$

Durata rodării apare condiționată în relația (5) exclusiv de constanta de atenuare m, dar de fapt valoarea acestei constante este determinată atît de regimul de încercare, cît și de comportarea specifică a materialului examinat.

Stabilirea duratei rodării și, implicit, parcurgerea prealabilă integrală a acestei perioade la orice încercare de uzare prezintă o importanță deosebită pentru interpretarea rezultatelor examinărilor. Numai după cvasistabilizarea uzării — într-un regim cu viteză de uzare practic constantă — încercarea de uzare abrazivă poate fi considerată drept o metodă de selectare cantitativă a diverselor metale, deoarece evidențiază univoc — independent de durata încercării — susceptibilitatea materialului de a se degrada.

4. Parametrii metodei de încercare la uzare abrazivă practicată la Centrul de sudură și încercări la oboseală din Timișoara sînt indicați în tabela 1. Se folosește o mașină de încercare cu două discuri abrazive [6], a cărei schemă cinematică este prezentată în figura 2.

Încercarea se efectuează concomitent pe cele două discuri, pe care se delimitează cîte două zone inelare concentrice (fig. 3) de suprafețe egale. Epruvetele cu diametrul de 10 mm — din materialul examinat și de referință — sînt șlefuite sub presiunea de 4 daN/cm² pe cîte un traseu cu o lungime de 70 m, o spirală cu un avans radial de 0,5 mm/rot, avans

Tabela 1

Metode de încercare la uzare cu disc rotativ abraziv

Nr. crt.	Disc șlefuire			Hîrtia abrazivă*	Epruv. mm	Presiunea daN/cm²	Spirala		Oțel referință	Uzura	Bibliografia
	Nr.	Turația rot/min	Nr. zone				avans mm/rot	lungimea m			
1	1	60	10	corund 170	Ø2	9,55	1	15	CS 14 călit 710HV	geometrică	[2]
2	1	20	2	cremene, SiC, corund 40; 60; 180;	Ø2,54	10	6,35	5,16	fier Armco	masică	[3]
3	1	25	2	cremene 80	Ø10	3,82	0,5	52,6	OLC60 normalizat230 HV	masică	[4]
4	1	10	1	cuarț 70; 140	8×20	4,68 9,36	—	60	—	masică	[5]
5a**	2	$40\frac{rot}{min}$	5	cuarț 100	Ø2	10	2	20	OLC60 normalizat 230HV	geometrică	[6]
5b		$0{,}50\frac{m}{s}$									
6a**	2	$25\frac{rot}{min}$	2	cuarț 80	Ø10	4,00	0,5	35+35	OLC60 normalizat 230HV	masică	[7]
6b		$0{,}25\frac{m}{s}$									

* Granulația indicată în ochiuri/inch ².

** Încercarea se execută cu turație constantă (5a și 6a) sau cu viteză de alunecare constantă (5b și 6b).

orientat dinspre centru spre periferia discului. Epruvetele explorează succesiv zona inelară interioară de pe un disc și apoi se transferă pe zona inelară exterioară de pe al doilea disc. În același timp, epruveta de referință parcurge zonele inelare omoloage, interioare și exterioare, de pe aceleași discuri. Traseul din fiecare zonă inelară are o lungime de 35 m. Pentru încercările curente se folosește hîrtia abrazivă cu carbură de siliciu de granulație 80 (HCn 16 — STAS 1753—60). Epruveta de referință se confecționează din oțel OLC60—STAS 880-66, în stare normalizată, cu o duritate de 230 $\pm$ 10 HV.

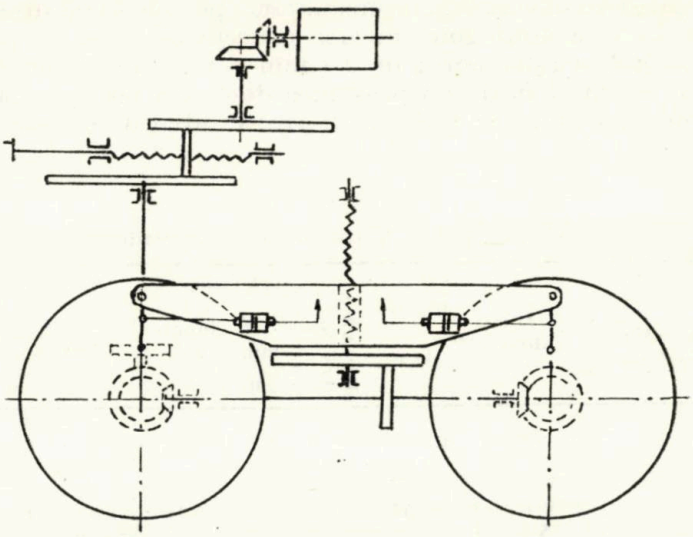


Fig. 2. — Schema cinematică a mașinii de încercare la uzare abrazivă.

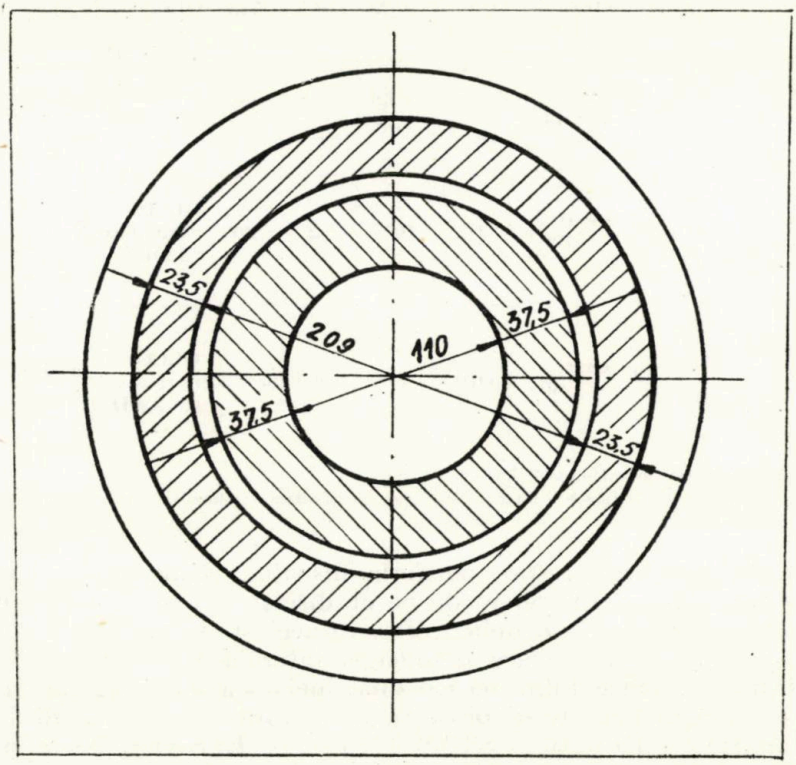


Fig. 3. — Distribuția zonelor de uzare pe discul de hîrtie abrazivă.

Încercările se pot efectua în două regimuri cinematice de alunecare relativă a cuplei epruvetă/disc:

a) regim izotahic cu viteză de alunecare constantă de 250 mm/s, realizată printr-o antrenare a discului uniform decelerată, corespunzătoare îndepărtării epruvetei de centrul discului,

b) regim cu accelerație de alunecare constantă de 0,65 mm/s, cu viteze de alunecare cuprinse între 150 și 350 mm/s obținută la antrenarea discului cu o turație constantă.

În vederea asigurării contactului pe întreaga suprafață, epruvetele se expun unei șlefuiri prealabile, o rodare pe mașina de încercat în condiții identice cu cele din timpul încercării (abraziv, viteză, presiune). Operația de rodare se încheie atunci cînd se ajunge ca uzarea să atace întreaga suprafață frontală a epruvetei. După rodare se execută un control macroscopic, eliminîndu-se epruvetele care prezintă defecte pe suprafață: porozități, incluziuni, fisuri etc. Apoi se examinează rugozitatea suprafeței frontale; se măsoară înălțimea neregularităților transversale prin metoda proiecției profilului, după Schmaltz, la un microscop cu ocular micrometric. Rugozitatea suprafeței diverselor epruvete, prelevate din același oțel, trebuie să se reproducă în limite cît mai strînse după șlefuirile preliminare aplicate la rodare.

Epruvetele rodate se cîntăresc cu o precizie de 0,001 g și apoi se supun încercării de uzare propriu-zise, executată pe discurile mașinii prevăzute cu hîrtie abrazivă nefolosită. După parcurgerea zonei inelare interioare, după 75 de rotații ale discului, mașina se oprește și epruveta din materialul examinat, respectiv epruveta de referință, se transferă pe zona inelară exterioară a celuilalt disc, unde se încheie șlefuirea, după

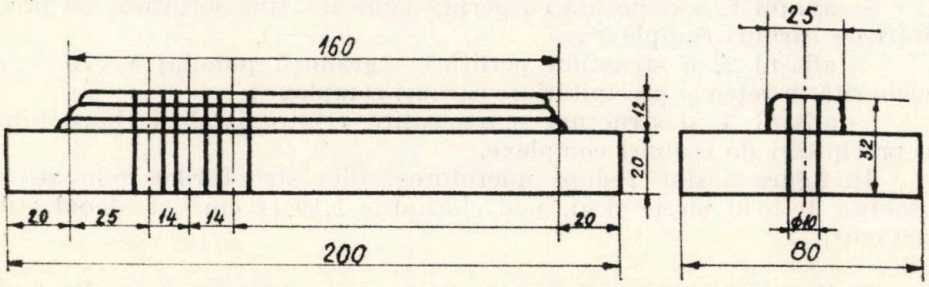


Fig. 4. — Prelevarea epruvetelor din probele încărcate prin sudare.

alte 46 de rotații ale discului. Epruvetele șlefuite se supun unui nou control, urmărindu-se apariția defectelor și variația rugozității pe suprafața frontală; încercările epruvetelor cu defecte și cu o rugozitate mult mai mare decît cea acceptată după rodare nu se iau în considerare. Printr-o recîntărire se stabilește pierderea de masă, respectiv uzura epruvetelor din materialul examinat (U) și a epruvetelor de referință (U_r).

Rezultatele încercărilor se exprimă prin durabilitatea relativă la uzare abrazivă, prin raportul uzurilor epruvetelor (U_r/U).

La încheierea examinării, pe suprafața frontală a epruvetelor șlefuite se execută încercări la duritate Vickers, cu sarcina de 5 daN, în cinci puncte repartizate pe întreaga suprafață.

5. Din investigațiile întreprinse la C.S.I.O. — Timișoara se prezintă încercările de uzare efectuate pe trei sortimente de suduri de încărcare. Depunerile de sudură s-au executat pe cupoane din tablă OL37—STAS 500-68 grosimea de 25 mm (fig. 4). Din aceste probe, după o recoacere de înmuiere la circa 900°C, s-au strunjit epruvetele de Ø 10 mm. După prelucrare, epruvetele au fost încălzite la 900°C timp de 30 min și apoi răcite în aer, așezîndu-se cu suprafața încărcată prin sudare pe o tablă din oțel de 60 mm grosime.

Compozițiile chimice ale sudurilor de încărcare ale oțelului folosit pentru referință sînt indicate în tabela 2.

Tabela 2

Compoziția chimică a depunerilor prin sudare și a oțelului de referință

Nr. crt.	Tipul aliajului	Compoziția chimică				
		C	Mn	Si	Cr	Mo
1	Perlitic	0,58	0,88	3,22	10,16	—
2	Ledeburitic	2,00	0,60	0,30	12,50	0,40
3	Martensitic	0,72	1,07	1,61	4,61	—
4	OLC60	0,61	0,72	0,28	—	—

Analiza metalografică a straturilor depuse prin sudare de pe suprafețele frontale ale epruvetelor evidențiază:

— aliajul 1, o structură cu perlită lamelară fină sorbitică, cu precipitări de carburi complexe;

— aliajul 2, o structură perlitică — grăunții punctaj 8...9 —, cu ledeburită în rețea și precipitări de carburi complexe;

— aliajul 3, o structură martensitică criptocristalină (hardenită), cu precipitări de carburi complexe.

În figura 5 sînt redate microfotografiile structurilor relevate cu o soluție de acid picric (4 g), acid clorhidric 1,19 (1 cm^3) și alcool etilic (100 cm^3).

6. Rezultatele încercărilor de uzare abrazivă sînt centralizate în reprezentarea din figura 6 și în tabelele 3 și 4. Pe lîngă valorile durabilităților relative, sînt indicate și durităților Vickers determinate pe epruvetele respective. Se remarcă o dispersie relativ redusă, atestînd omogenitatea depunerilor.

O corelare calitativă între duritatea și durabilitatea aliajelor este evidentă la toate aliajele; aliajele cu duritate mare prezintă și o durabilitate ridicată. În schimb fluctuațiile durității, respectiv ale durabilității, înregistrate la diversele epruvete prelevate din același aliaj, au un caracter aleator, infirmînd orice corelare între cele două caracteristici mecanice: duritatea și durabilitatea la uzare abrazivă. Influența regimului cinematic de încercare — izotahic $v = 250$ mm/s și accelerat $v_0 = 150$ mm/s ... $v_u = 350$ mm/s — se manifestă numai în cazul aliajului 3, durabilitatea fiind sensibil mai redusă în cazul încercărilor izotahe. Această comportare

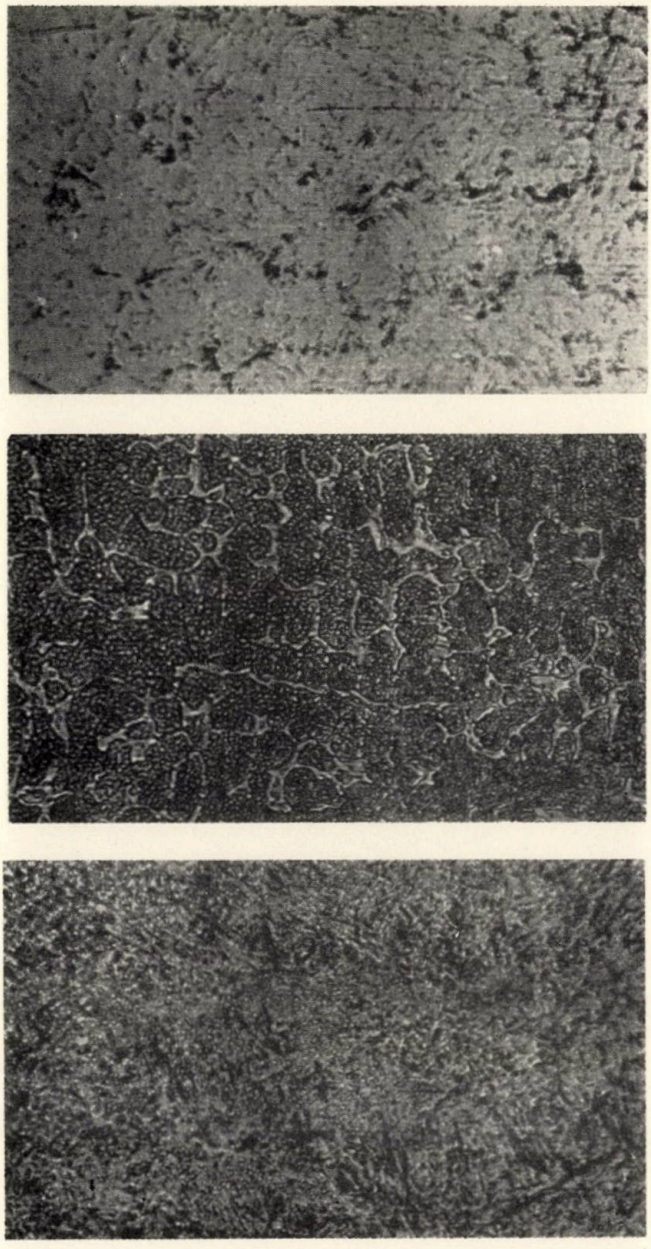


Fig. 5. — Microfotografiile structurii depunerilor prin sudare la cele trei aliaje (650 ×).

Tabela 3

Rezultatele încercărilor de uzare abrazivă cu accelerație de alunecare constantă
($a = 0{,}65$ mm/s^2, $v_0 = 144$ mm/s, $L = (35 + 35)$m)

Nr. crt.	Epruveta de referință				Epruveta din sudură				Durabitlitatea relativă	
	marca	rugozit. R_z μm	duritatea medie HV5	uzura g	marca	rugozit. R_z μm	duritatea medie HV5	uzura g	valori	media
1	R_1	$2{,}81 \pm 0{,}04$	237,0	0,3698	1.0	$2{,}32 \pm 0{,}05$	299,4	0,3047	1,1750	1,1878
2	R_2		231,4	0,3317	1.2		303,6	0,2746	1,2084	
3	R_3		240,0	0,3342	1.3		288,0	0,2934	1,1393	
4	R_4		235,0	0,3468	1.4		288,0	0,2822	1,2289	
5	R_5		232,2	0,3455	2.0	$2{,}10 \pm 0{,}03$	871,6	0,1702	2,0299	1,9349
6	R_6		232,0	0,3298	2.1		880,6	0,1720	1,9170	
7	R_1		226,8	0,3277	2.2		854,4	0,1905	1,7202	
8	R_2		226,4	0,3232	2.3		916,4	0,1553	2,0811	
9	R_3		236,0	0,3256	2.4		950,4	0,1690	1,9266	
10	R_4		230,6	0,3205	3.0	$2{,}10 \pm 0{,}03$	874,0	0,1510	2,1224	1,9704
11	R_5		235,0	0,3403	3.2		879,6	0,1848	1,8750	
12	R_6		227,6	0,3449	3.4		853,8	0,1802	1,9134	

diferită a aliajului 3 se atribuie unei susceptibilități specifice structurilor martensitice, respectiv hardenitice.

Depunerile prin sudură prezintă aceeași comportare la uzare pînă la un nivel de 4—6 mm deasupra tablei-suport. Rezultatele examinării variației durabilității și durității în interiorul unei probe din aliajul 3

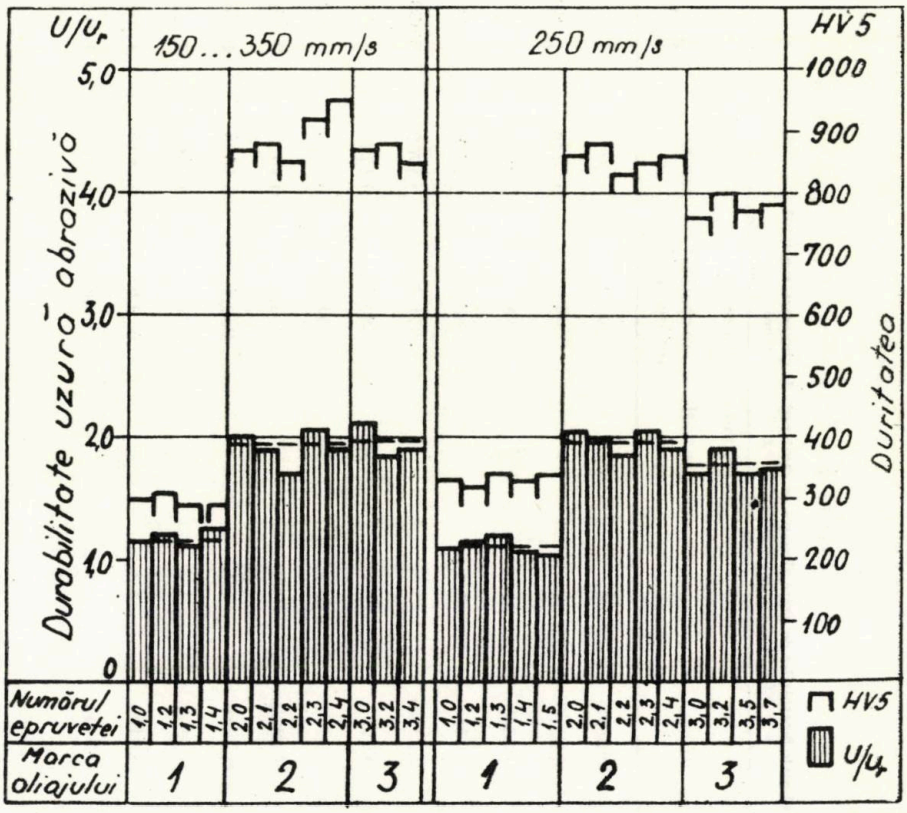


Fig. 6. — Durabilitatea la uzare abrazivă și duritatea Vickers a aliajelor depuse prin sudare.

sînt înscrise în diagrama din figura 7. Încercările s-au executat pe suprafețe plan-paralele șlefuite la mașina de încercat în trepte de cîte 2 mm.

7. Din analiza condițiilor de desfășurare a diverselor metode de încercare tip Nieberding cu disc rotativ abraziv, coroborată cu rezultatele examinării unor aliaje de suduri de încărcare, se conclud următoarele:

a) metodica de încercare la uzare abrazivă practicată la C.S.I.O. se pretează unei pertinente ierarhizări calimetrice a rezistenței straturilor superficiale ale diverselor metale în cursul unui proces de frecare de alunecare uscată. Rezultatele încercărilor sînt reproductibile în limite strînse și sînt sensibile la variațiile structurale ale metalelor;

Tabelul 4

Rezultatele încercărilor de uzare abrazivă cu viteza de alunecare constantă
(v = 250 mm/s; L = (35+35) m)

Nr. crt.	Epruveta de referință				Epruveta din sudură				Durabilitatea relativă	
	marca	rugozit. R_z µm	duritatea medie HV5	uzura g	marca	rugozit. R_z µm	duritatea medie HV5	uzura g	valori	media
1	R_1	2,70±0,02	244,0	0,3163	1.0	2,22±0,02	330,0	0,2803	1,1285	1,1227
2	R_2		232,6	0,3104	1.2		317,2	0,2679	1,1587	
3	R_3		331,8	0,3363	1.3		339,3	0,2804	1,1994	
4	R_4		240,8	0,3094	1.4		334,4	0,2882	1,0736	
5	R_6		247,4	0,3149	1.5		237,0	0,2990	1,0532	
6	R_5		232,8	0,3287	2.0	2,10±0,03	860,0	0,1625	2,0230	1,9670
7	R_6		230,4	0,3346	2.1		882,0	0,1662	2,0132	
8	R_1		239,2	0,3256	2.2		832,0	0,1763	1,8489	
9	R_2		237,0	0,3255	2.3		855,4	0,1588	2,0500	
10	R_3		230,0	0,3266	2.4		858,0	0,1719	1,9000	
11	R_4		230,4	0,3004	3.0	2,10±0,03	756,4	0,1750	0,7165	1,7753
12	R_5		221,8	0,3254	3.2		799,0	0,1703	1,9107	
13	R_5		228,8	0,3164	3.5		768,0	0,1855	1,7056	
14	R_6		231,6	0,3104	3.7		785,25	0,1715	1,7686	

b) exprimarea rezultatelor încercărilor prin raportare la uzura epruvetelor de referință conferă examinării concludență și o comparabilitate superioară, întrucît se elimină influența aleatorie a eterogenității inerente oricărei hîrtii abrazive;

c) regimul cinematic de încercare influențează comportarea straturilor superficiale cu constituenți foarte duri — martensită — și, ca atare, nu poate fi neglijată reglementarea detaliată a condițiilor de antrenare a discului abraziv. Se prevalează încercările izotahe — cu viteză

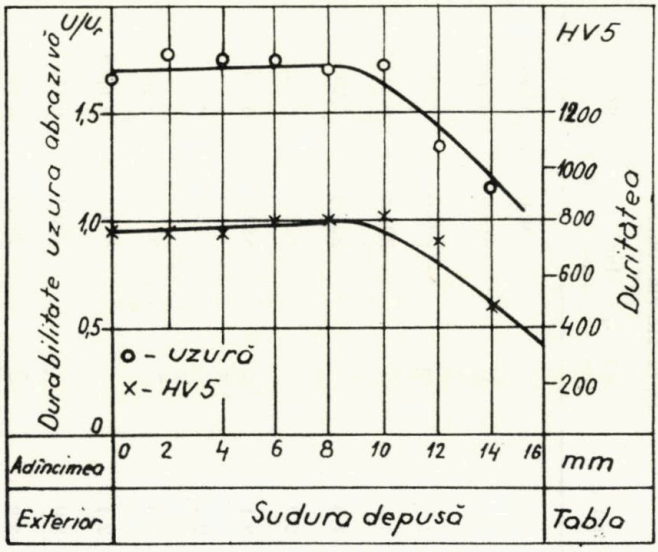


Fig. 7. — Variația durabilității la uzare și „a" durității Vickers în adîncimea depunerii aliajului 3.

constantă —, respectiv încercările cu disc cu turație variabilă, deoarece decelează diferențe de comportare în limite mai strînse decît încercările pe disc cu turația constantă;

d) comparația dintre duritatea Vickers și durabilitatea relativă la uzare atestă că diferențele de duritate sînt asociate cu durabilități complet diferite, în schimb diferențele mici de duritate nu mai pot fi corelate cu variația corespunzătoare a durabilității.

Ținînd seama de rezultatele bune obținute la investigațiile întreprinse pînă în prezent la C.S.I.O. — Timișoara, se consideră oportună încadrarea acestei metode de încercare între probele standardizate de omologare și recepție curentă a procedeelor tehnologice de prelucrare superficială a pieselor (sudura de încărcare, tratamente termice, termochimice, acoperiri galvanice etc.), care vizează ridicarea durabilității la uzare abrazivă. Prin aplicarea pe scară largă a acestei metode se vor putea stabili caracteristicile de uzare relative care să constituie criteriile de echivalare și ordonare a calității diverselor materiale în cadrul unor scări unice de mărimi intensive: scările de reperare a capacității de încărcare în prezența uzurii abrazive.

BIBLIOGRAFIE

1. O. Nieberding, Dissertation, TH Berlin, 1929.
2. M. M. Khruschiov, M. A. Babichev, *Isledovania iznașivania metalov*, Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR, Moskva, 1960.
3. J. C. D. Richardson, *The wear of metals by hard abrasives*, Wear **10**, *4*, 291—309 (1967).
4. * * * *Verschleißprüfung bei Metall: Mineral-Gleit — Verschleiß*, Schleifteller-Verfahren DIN 50330.
5. M. Evard, G. Sauvegrain, *Essais de résistance à l'abrasion des dépôt métallisés en vue d'etablir une classification de ces dépôts*, Soudage et technique connexes, *5/6*, 219—227 (1971).
6. I. Michels, E. Ioviţiu, *Determinarea unei metode de laborator pentru încercarea la uzură a oţelurilor utilizate în construcţia maşinilor agrotehnice pentru unelte de lucrare a solului*, St. cerc. şt., **3**, *3—4*, 87—106 (1956).
7. M. Raţiu, N. Farbaş, *Untersuchungen des Korngleitverschleißes der Auftragschweißungen*, Rev. Roum. Sci. Techn., **17**, *1*, 51—59 (1972).
8. J. Lemoine, *Grundlegende und praktische metallurgische Betrachtungen über die Schweißzusatzwerkstoffe*, Schweißtechnik-Soudure, **62**, *1*, 1—26 (1972).
9. L. Van Muysen, *Auftragschweißverfahren und Schweißzusatzwerkstoffe in Abhängigkeit der in der Industrie im allgemeinen auftretenden Abnützungsarten*, Schweißtechnik-Soudure, **62**, *2*, 33—44 (1972).
10. K. Hutterer, E. Krainer, E. Saska, *Einfluß der Wärmebehandlung auf die Zähigkeit und das Verschleißverhalten von ledeburitischen Chromstählen* Härterei-Technische Mitteilungen, **26**, *1*, 42—46 (1971).
11. J. Larsen-Badse, K. G. Mathew, *Influence of structure on the abrasion rezistance of a 1040 Steel*, Wear, **14**, *3*, 199—206 (1969).
12. T. O. Mulhearn, L. E. Samuels, *The abrasion of metals: a model of the process*, Wear, **7**, *5*, 478—498 (1962).
13. H. Stein, *Strahlverschleiß und Metall-Korn-Gleit-Verschleißuntersuchung an Auftragschweißungen*, ZIS-Mitteilungen, **9**, *11*, 1583—96 (1967).

REZISTENȚA METALELOR LA OBOSEALĂ ÎN MEDII COROSIVE

D. CIOCLOV

În lucrare se face o analiză a stadiului actual al cercetărilor privind rezistența metalelor la oboseală în medii corosive. Se prezintă aspectele principale ale mecanismului de degradare prin efectul combinat al solicitărilor repetate și al mediilor corosive. Se evidențiază diferențierea interacțiunii solicitări repetate — mediu corosiv datorită unor factori ca : natura și compoziția aliajului solicitat, temperatură, caracteristicile ciclului de solicitare etc.

1. INTRODUCERE

Cu toate că fenomenul de oboseală a metalelor a fost observat și investigat de aproape 150 de ani (Carter, 1828 ; Hodkinson, 1842 ; Wöhler, 1852), efectul adițional al coroziunii manifestat prin diminuarea rezistenței la oboseală a fost considerat cu mult mai tîrziu (1914—1918), cu ocazia apariției ruperilor neașteptate ale arborilor elicelor de acționare a navelor, ale arborilor de pompe pentru fluide corosive sau ale elementelor de conducte din instalațiile de cazane.

Delimitarea riguroasă a efectului corosiv de efectul de oboseală propriu-zis este dificilă, deoarece aceste efecte se intercondiționează într-o măsură mai mare sau mai mică în orice încercare de oboseală. Încercările de oboseală obișnuite, efectuate în aer, sînt de fapt încercări în mediu corosiv. Într-adevăr, considerarea rezultatelor încercărilor de oboseală în vid pun în evidență o rezistență la oboseală sporită față de încercările efectuate în aer [40]. În acest studiu se va considera însă numai cazul oboselii metalelor în alte medii corosive decît aerul.

Oboseala metalelor în orice mediu corosiv prezintă unele particularități fractografice față de oboseala în condiții normale (aer), printre care se pot menționa :

a) casura prezintă un colorit tipic, care depinde de material și de mediul corosiv. De obicei, zonele în care a nucleat degradarea au o culoare cenușiu-închis, cu o trecere treptată spre o culoare gri-deschis. În medii corosive saline, pe suprafața casurii apare o culoare cafeniu-închisă, cu produse de coroziune de culoare tipică ruginie. Colorarea tipică a casurii

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 1, p. 97—106, 1973

lipseşte însă la oţelurile inoxidabile, care de asemenea manifestă o scădere a rezistenţei la oboseală în medii corosive ;

b) fenomenului de oboseală în medii corosive îi este caracteristică apariţia unui număr mai mare de fisuri decît în cazul oboselii în aer. Aceasta se datorează faptului că, pe măsură ce o fisură nucleată se dezvoltă, atacul electro-chimic devine mai puţin intens (după cum se va explicita în paragraful următor) şi, în consecinţă, viteza de propagare a fisurilor se diminuează, rezultînd un timp disponibil suplimentar pentru iniţierea altor fisuri.

2. MECANISMUL DE DEGRADARE PRIN OBOSEALĂ ÎN MEDII COROSIVE

Degradarea metalelor prin solicitări repetate, fenomen complex care circumscrie un şir de evenimente, debutează cu primele mişcări, multiplicări şi orientări de dislocaţii, rezultînd ca efect macroscopic o ecruisare rapidă asociată cu apariţia benzilor de alunecare. În acest stadiu se consideră că degradarea este nucleată. În stadiile subsecvente, în benzile de alunecare se dezvoltă fisuri care se propagă sub acţiunea solicitărilor repetate pînă la rupere [57]. Efectul mediilor corosive este diferenţiat corespunzător stadiilor de degradare prin oboseală.

În stadiul de incipienţă a degradării, acţiunea mediilor corosive lichide se localizează în benzile de alunecare [1], unde se produc primele microcratere ca efect exclusiv al coroziunii. Acest fapt este explicabil, deoarece deformaţia plastică a metalelor conduce la micşorarea potenţialului de electrod (metalului îi sporeşte electro-pozitivitatea) şi, în consecinţă, creşte tendinţa de coroziune a regiunilor deformate plastic faţă de regiunile învecinate care se află în stare elastică. Acest fapt explică severitatea mai mare a atacului corosiv în condiţiile existenţei unui cîmp de tensiune care induce zone deformate plastic.

Craterele iniţiale de coroziune, odată produse, conduc la o accentuare a concentrării de tensiune în vîrful craterelor, cu micşorarea subsecventă a potenţialului de electrod şi sporirea coroziunii. Efectul corosiv este promovat pe de altă parte şi de diferenţa de concentraţie a oxigenului în soluţia corodantă. Astfel, concentraţia mai scăzută a oxigenului în vîrful craterului sau al fisurii sporeşte tendinţa anodică a metalului în această zonă, pe cînd concentraţia mai mare a oxigenului dizolvat la nivelul suprafeţei probei provoacă o depolarizare în această zonă, menţinînd această regiune într-o stare catodică activă. Aceste tendinţe acţionează pînă cînd sînt contrabalansate, odată cu propagarea fisurii, datorită sporirii rezistenţei electrice a circuitului care s-a stabilit între fundul craterului (partea anodică) şi suprafaţa metalului (partea catodică), precum şi datorită apariţiei produselor de coroziune pe traiectul fisurii propagate. În aceste circumstanţe se generează mereu noi cratere, care conduc la sporirea numărului de fisuri.

Procesul de propagare a fisurilor prin solicitări repetate prezintă două stadii caracteristice [37]. Stadiul I corespunde propagării subsecvente nucleaţiei în planele cristalografice în care tensiunile tangenţiale sînt maxime. Pînă în prezent nu sînt elucidate aspectele efectului corosiv în acest stadiu, în care — în cazul mediilor corosive lichide — sînt ope-

rante, probabil, aceleași mecanisme de coroziune anodică în planele cristalografice puternic deformate ca și în stadiul de nucleație al degradării.

Stadiul II se stabilește odată cu schimbarea frontului de propagare al fisurilor în planele normale față de tensiunea normală maximă. În stadiul II de propagare se formează pe suprafețele separate în urma înaintării frontului fisurii striații caracteristice de natură ductilă [50], [51] sau fragilă [37], ultimele fiind caracteristice propagării în medii corosive.

Cu toate că și în acest stadiu acționează mecanisme de coroziune anodică, acestea nu pot explica satisfăcător evidențele experimentale privind morfologia striațiilor și creșterea vitezei de propagare a fisurilor. În stadiul II de propagare, procesele de adsorbție în vîrful fisurii sînt însă cele care conduc la slăbirea legăturilor atomice [33], [26], [48], avînd ca urmare o micșorare a rezistenței coezive, cu apariția desprinderilor prin clivare. Acest mecanism se consideră că este esențial în promovarea striațiilor fragile în medii agresive [50], [52], explicînd efectul de mărire a vitezei de propagare a fisurilor [29], [41], [53] și al dependenței dintre durabilitate și presiunea mediului gazos (vezi par. 3 f).

Se remarcă însă că detaliile acestui mecanism sînt insuficient elucidate mai ales în privința reacțiilor dintre gazele adsorbite și atomii de metal din vîrful fisurii și a efectelor de capilaritate provocate de fisuri.

Studii comparative în vid și în aer au evidențiat lipsa striațiilor în vid și existența striațiilor de tip ductil în aer [36], ceea ce sugerează că cel puțin în mecanismul striațiilor de tip ductil, în aer, intervine un proces de oxidare [36], [52]. Se pare că procesele de oxidare în vîrful fisurii împiedică resudarea suprafețelor fisurii în perioada de compresiune a ciclului [45], [46].

Studiile asupra vitezei de propagare a fisurilor de oboseală în medii corosive [34], [56] au evidențiat o corelație de forma

$$\frac{da}{dn} = C\,(\Delta k)^{\alpha},$$

unde a este lungimea fisurii, n — numărul de cicluri de solicitare, Δk — variația factorului de intensitate al tensiunii [55], iar C și α constante experimentale. Rezultatele încercărilor pe oțeluri arată că influența mediului corosiv asupra vitezei de propagare se manifestă prin constanta C [29], [55].

Prezența vaporilor de apă pînă la un nivel de 40% umiditate relativă provoacă o creștere a vitezei de propagare a fisurilor. Peste acest nivel de umiditate viteza de propagare a fisurilor rămîne practic neinfluențată, datorită probabil condensului care se formează în vîrful fisurii, cu efect de protecție împotriva acțiunii directe a vaporilor de apă [29].

Comparînd influența hidrogenului și a umidității, s-a arătat că atmosfera de hidrogen este mai agresivă decît o atmosferă umedă. Cînd acești agenți corosivi acționează simultan, s-a constatat că efectul umidității este dominant față de efectul hidrogenului [35], datorită, probabil, sau efectului amintit de protecție a condensului care se formează în vîrful fisurii, sau unui posibil efect de oxidare care de asemenea poate avea un rol protector față de acțiunea hidrogenului.

Efectul combinat al coroziunii şi al solicitărilor repetate descris mai sus face ca în aceleaşi condiţii de solicitare să nu mai apară o limită distinctă de oboseală.

Deoarece atacul corosiv în absenţa cîmpului de tensiune se produce preferenţial la marginea grăunţilor, s-a conferit o deosebită atenţie drumului pe care îl urmează propagarea fisurii în condiţiile suprapunerii coroziunii şi a solicitărilor repetate. S-a evidenţiat, contrar aşteptărilor, că fisurile în aceste condiţii urmează un drum cu preponderenţă transcristalin [2] [52], aceasta, probabil, datorită faptului că nucleaţia fisurii se produce în craterele de coroziune care apar — aşa cum s-a arătat mai sus — în benzile de alunecare provocate de solicitările repetate, benzi care sînt dispuse transcristalin, corespunzător planelor cristalografice de rezistenţă minimă la alunecare. Această supoziţie este confirmată şi de încercările efectuate cu monocristale, care au dovedit aceeaşi sensibilitate la efectul combinat al coroziunii şi al oboselii ca şi în cazul metalelor policristaline [3].

Accelerarea coroziunii este promovată şi de deteriorarea prin solicitări repetate a straturilor protectoare de oxizi, făcînd posibil atacul localizat după mecanismul descris mai sus.

3. FACTORII CARE INFLUENŢEAZĂ REZISTENŢA LA OBOSEALĂ A METALELOR ÎN MEDII COROSIVE

a) Compoziţia şi natura metalului

Rezistenţa la oboseală în mediu corosiv a unui metal este strîns corelată cu rezistenţa generală la coroziune [4]. Cercetările au arătat că metalele pure şi soluţiile solide sînt superioare aliajelor bi- sau polifazice din punct de vedere al rezistenţei la oboseală în mediu corosiv.

După Gould [1], se pare că modificări în compoziţia chimică în limitele prescrise pentru elaborarea unui aliaj influenţează în mică măsură rezistenţa la oboseală în mediu corosiv, cu excepţia acelor modificări care conferă rezistenţă la coroziune. Spre exemplu, atît la oţelurile carbon obişnuite, cît şi la cele aliate, sensibilitatea la oboseală în mediu corosiv este practic neinfluenţată de variaţiile de compoziţie chimică în limitele admisibile stipulate în norme sau de tratamentele termice care se aplică normal acestor oţeluri.

Oţelurile inoxidabile, care în absenţa acţiunii solicitărilor repetate prezintă o bună rezistenţă la coroziune, manifestă în condiţiile acţiunii simultane a coroziunii şi a solicitărilor repetate o diminuare a rezistenţei la oboseală [1].

b) Natura mediului corosiv

În general, influenţa unei soluţii corosive asupra rezistenţei la oboseală este strîns corelată cu capacitatea ei de corodare în condiţiile cînd tensiunile lipsesc. Efectul corosiv creşte odată cu creşterea concentraţiei soluţiei, dar de obicei se atinge o limită mai ales datorită descreşterii solubilităţii oxigenului din aer odată cu creşterea concentraţiei soluţiei, oxigenul dovedindu-se un factor necesar pentru promovarea coroziunii.

Pînă în prezent investigațiile experimentale nu au putut cuprinde o gamă prea largă de agenți corosivi, astfel că nu se pot face comparații exhaustive relativ la natura mediilor corosive. În continuare se vor prezenta unele rezultate cunoscute.

Cercetările lui McAdam [3] cu patru tipuri de soluții de apă și săruri cu compoziții și concentrații întîlnite normal în natură au evidențiat că există o slabă diferențiere după gradul de duritate al apei. Apa de rîu care conține în soluție NaCl s-a dovedit că are un efect corosiv mai pronunțat. Aceste cercetări au arătat că rezistența la oboseală (considerată la 2×10^7 cicluri alternant simetrice) a oțelurilor carbon și slab aliate este aproximativ independentă de rezistența la tracțiune, fiind aproximativ egală cu 10—15 kgf/mm^2.

Oțelurile conținînd 5% sau mai mult crom au prezentat o rezistență la oboseală sporită, în aceleași condiții, și o variație proporțională a rezistenței la oboseală cu rezistența la rupere.

Alte cercetări [6], [7] au arătat că soluția de NaCl în apă, în diferite concentrații, este extrem de dăunătoare, conducînd la diminuări ale rezistenței la oboselă (considerată la 10^8 cicluri) pînă la 3 kgf/mm^2.

Cercetările efectuate de Hempel și Kochendörfer [8] cu un oțel carbon (0,09% C) au arătat că pH-ul soluției corosive este un parametru în raport cu care se distinge o diferențiere netă a comportării la oboseală. O variație a pH-ului de la 1 la 3 a marcat o reducere a rezistenței la oboseală cu aproximativ 50%.

În privința coroziunii atmosferice, există evidențe care arată că aerul poluat cu SO_2 (în proporție de 0,27%) are o influență marcantă asupra rezistenței la oboseală, manifestată printr-o scădere cu aproximativ 50% [12].

Prezența vaporilor de apă în mediul de încercare conduce la o diminuare a rezistenței la oboseală [41]. Cercetările lui Mantel [24] au evidențiat că un oțel de tipul 52100 durificat manifestă o durabilitate de aproximativ 10 ori mai mică într-o atmosferă de argon contaminat cu vapori de apă decît într-o atmosferă de argon pur. Din alte experiențe [18] s-a putut constata că umiditatea reduce durabilitatea oțelurilor slab aliate, a aliajelor de titan și de magneziu. Rezultate similare au fost obținute și de alți cercetători relativ la aliajele de aluminiu [22], [25], [26]. Pentru a explica această influență s-a propus ipoteza [25] potrivit căreia vaporii de apă interacționînd cu suprafața metalului produc ioni de hidrogen care difuzează în metal, diminuîndu-i rezistența la propagarea fisurilor prin mecanismul de fragilizare prin hidrogen [27], [28] sau printr-un mecanism de reacție superficială a hidrogenului adsorbit, cu metalul, în principal prin distrugerea legăturilor atomice dintre ionii de metal (efect Rehbinder [30]). Acest mecanism plauzibil pentru metalele care reacționează cu vaporii de apă, ca, de exemplu, oțelul [42] sau aluminiul [20], nu este însă în concordanță cu rezultatele încercărilor efectuate cu cupru, care evidențiază că influența vaporilor de apă este sesizabilă numai în prezența oxigenului [22].

O influență apreciabilă asupra rezistenței la oboseală s-a dovedit că o are oxigenul [15], [22], [23]. O serie de experiențe au arătat că rezistența la oboseală nu a fost sensibil influențată de mediul corosiv, dacă accesul oxigenului la probă a fost înlăturat. După Forrest [2], care citează

cercetări mai vechi, se pare că încercarea la solicitări repetate în care probele au fost complet imersate în apă distilată sau apă cu adaosuri de NaCl nu pune în evidență vreo influență asupra rezistenței la oboseală. De asemenea se menționează că efectul soluțiilor de apă și NaCl atunci cînd sînt lăsate să curgă pe probe este mult redus în atmosferă protectoare de hidrogen pur. Pentru unele metale și aliaje neferoase (cupru, alamă, plumb), s-a constatat chiar o creștere a rezistenței la oboseală atunci cînd probele au fost imersate complet în medii corosive care nu au permis accesul oxigenului la suprafața probei.

Acest efect a fost confirmat de experiențe mai noi [20] relativ la propagarea fisurilor prin oboseală, constatîndu-se pentru un oțel nealiat cu conținut redus de carbon o viteză de propagare a fisurilor mai mare în aer decît în apă.

Pe baza rolului oxigenului în procesul de oboseală a metalelor, se pot explica și diferențele care se înregistrează la încercările de oboseală în aer și, respectiv, în vid sau azot. Aceste cercetări au evidențiat tendința de sporire a rezistenței la oboseală atunci cînd încercarea se execută în vid [17], [22], [40] sau în mediu de azot [44].

c) Influența temperaturii

Severitatea atacului corosiv crește cu mărirea temperaturii. Acest efect este de obicei limitat de scăderea solubilității oxigenului din aer în lichidul corosiv odată cu creșterea temperaturii. Încercări efectuate la temperaturi cuprinse între 15 și 90°C au arătat o ușoară diminuare a durabilității oțelurilor carbon în prezența unei soluții de NaCl [9].

În general, rezistența la oboseală în mediu corosiv scade pe măsură ce temperatura crește, existînd însă și rezultate experimentale care au evidențiat o tendință contrară [10].

Mărirea rezistenței la oboseală la temperaturi înalte (aproximativ 840°C) în mediu de aer față de încercările în vid poate fi explicată prin faptul că degradarea produsă prin slăbirea legăturilor atomice datorită adsorbției de gaze în vîrful fisurii este contrabalansată de efectul de ecruisare datorită oxidării în masa metalului [20], [11].

d) Influența caracterului solicitării

Cercetările lui Gough și Sopwith [10] au arătat că, în condițiile acțiunii unui mediu corosiv, tensiunea medie a ciclului are aceeași influență ca și în cazul oboselii în condiții normale.

În privința modului de solicitare, cercetările puține care există [11], [12] tind să confirme că efectul coroziunii este mai pronunțat în cazul solicitărilor de încovoiere repetată decît în cazul solicitărilor de torsiune repetată.

Acest efect este de așteptat, deoarece fisurile de oboseală se propagă din fundul craterelor de coroziune, locuri în care coeficientul de concentrare al tensiunii este mai mic în cazul solicitărilor de torsiune.

Încercările efectuate în același mediu corosiv cu un oțel cu conținut scăzut de carbon [13] solicitat axial cu un ciclu alternant simetric și respectiv prin încovoiere rotativă (frecvența de solicitare fiind aceeași)

au arătat că durabilitatea este practic de cinci ori mai mare în cazul solicitării axiale alternante în comparație cu solicitarea prin încovoiere rotativă. Acest efect neașteptat se poate explica prin faptul că în încercarea axială cu ciclu simetric toate fisurile se deschid simultan în porțiunea de tracțiune a ciclului, pe cînd în cazul încovoierii rotative numai o mică proporție din fisuri sînt deschise la un moment dat. Acest fapt face ca aria cu caracter anodic din vîrful fisurilor deschise să fie mai mică în ultimul caz, și deci, raportul aria cu caracter anodic/aria cu caracter catodic fiind mai mic, atacul corosiv în cazul solicitării de încovoiere rotativă este mai pronunțat.

În cazul solicitărilor compuse încovoiere și torsiune, cercetările au arătat că ponderea componentei de încovoiere a tensiunii este mai mare în procesul de degradare prin oboseală — într-o soluție de apă și NaCl (1%) — decît componenta de torsiune, ceea ce este în concordanță cu ipoteza expusă mai sus [14].

În privința influenței concentratorilor asupra rezistenței la oboseală în mediu corosiv s-au efectuat puține încercări experimentale. Rezultatele obținute de Dolan [11] ilustrează clar că efectul combinat al încrestărilor și al coroziunii reduce rezistența la oboseală într-o măsură mult mai mare decît atunci cînd acești factori acționează independent. În general coeficientul rezultant de reducere a rezistenței la oboseală se poate considera egal cu produsul factorului de încrestare și a celui de coroziune, ultimul determinat în condițiile absenței concentratorului de tensiune.

e) Influența frecvenței solicitării

Majoritatea încercărilor de oboseală în mediu corosiv s-au efectuat la frecvențe cuprinse între 1500 și 4000 cicluri/minut.

Încercările efectuate de Gough [15] cu un oțel carbon în mediu de apă distilată cu adaosuri de NaCl sau de $Cr_2O_7Na_2$ au evidențiat cu claritate că o diminuare a frecvenței de solicitare de la 1790 la 189 cicluri/minut a condus la o reducere a durabilității cu 60%. Aceleași tendințe care au fost observate și de alți cercetători [16], [18], [21], [47] se explică în principal prin faptul că, odată cu scăderea frecvenței, crește timpul de expunere la acțiunea mediului corosiv.

f) Influența presiunii mediului gazos

În cazul mediilor corosive gazoase, presiunea mediului are o influență marcantă asupra durabilității, respectiv asupra vitezei de propagare a fisurilor [22]. S-a evidențiat o dependență între durabilitate și presiune de forma celei ilustrate în figura 1, unde se remarcă o presiune de tranziție care, în cazul cînd mediul agresiv este aerul, are o valoare de aproximativ 10^{-2} ... 10^{-3} tori [21], [23], [49], [47]. Aceeași tranziție a fost evidențiată și în studiul dependenței dintre viteza de propagare a fisurilor și presiunea mediului gazos activ [26]. La temperaturi înalte, panta curbei de tranziție se micșorează [48].

Pentru explicarea apariției tranziției se presupune că viteza de propagare a fisurilor crește odată cu creșterea presiunii pînă la atingerea presiunii critice, căreia îi corespunde o saturare prin adsorbție într-un

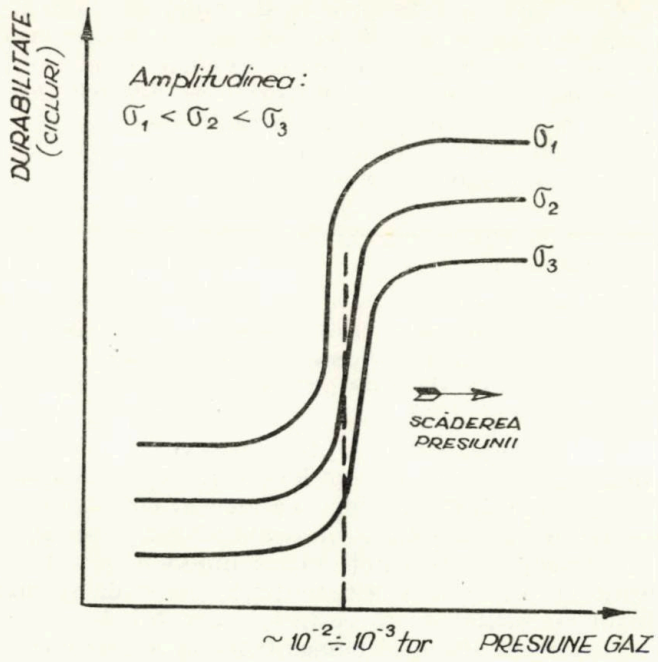


Fig. 1. — Variaţia durabilităţii în raport cu presiunea mediului agresiv (schematic).

timp egal cu o semiperioadă a ciclului. Odată saturarea prin adsorbţie realizată, creşterea presiunii devine inefectivă asupra durabilităţii [23], [48].

CONCLUZII

Analiza stadiului actual al cercetărilor privind rezistenţa metalelor la oboseală în medii corosive a relevat că accelerarea procesului de degradare se datoreşte efectelor de coroziune anodică facilitate de micşorarea potenţialului de electrod în zonele cu deformaţii plastice localizate provocate de solicitările repetate, precum şi efectelor de slăbire a legăturilor atomice prin adsorbţia mediilor active în zona adiacentă vîrfului fisurilor de oboseală.

S-a evidenţiat că intercondiţionarea efectului solicitărilor repetate şi a mediilor corosive este diferenţiată de numeroşi factori, dintre care natura şi compoziţia aliajului solicitat, temperatura sau frecvenţa şi natura ciclului de solicitare sînt printre cei mai importanţi.

BIBLIOGRAFIE

1. A. J. Gould, *Corrosion Fatigue*, Proc. Intern. Conf. on Fatigue of Metals, London—New York, 1956, p. 341.
2. P. G. Forrest, *Fatigue of Metals*, Pergamon Press, 1962.

3. H. J. Gough, D. G. Sopwith, *The behaviour of a single crystal of aluminium under alternanting torsional stresses while imersed in a slow stream of tap water*, Proc. Roy. Soc., **A 135**, 392 (1932).
4. J. A. Pope, *Metal Fatigue*, Chapman and Hall, 1959.
5. D. J. McAdam, *Fatigue and corrosion — fatigue of metals*, Cong. Int. Ass. Test. Mat. 7, Amsterdam, 1, 1927, p. 305—308.
6. S. Hara, *Corrosion fatigue of marine propeller shafts*, Proc. Intern. Conf. of Fatigue, London, 1956, p. 340.
7. B. B. Wescott, *Fatigue and corrosion fatigue of metals*, Mech. Eng., **60**, 813 (1938).
8. M. Hempel ș.a., *Einfluss der elektrochemischen Bedingungen auf die Wechselfestigkeit eines unlegierten Stahlen*, Archiv Eisenhüttenwesen, **37**, *5*, 399 (1966).
9. A. J. Gould, *The influence of temperatura on the severity of corrosion fatigue*, Engineering, **141**, 495 (1936).
10. H. J. Gough, D. G. Sopwith, *Influence of mean stress on the resistence of metals to corrosion fatigue*, Journal of Iron and Steel Institute, **135**, p. 293 (1937).
11. T. J. Dolan, *Simultaneous effects of corrosion and abrupt changes in section on the fatigue strength of steel*, Journ. of Appl. Mech., *5*, A14 (1938).
12. S. F. Medvedev, *Tikliceskaia procinosti metalov*, Mașghiz, (1961).
13. A. J. Gould, *Corrosion fatigue of steel in tap water*, Journal of Iron and Steel Inst., **161**, 11—16 (1949).
14. K. Endo, Miyao, *Résistance à la fatigue sous corrosion et sous efort combiné*, First Japan Congress ou Testing Materials, Trans of Japan Soc. of Mech. Eng., 1958.
15. Gough, *La fatigue sous corrosion du métaux*, Journal of the Institute of Metals, **49**, *2*, 17 (1932); vezi și R. Cazaud, *La Fatigué des Métaux*, Dunod, 1959.
16. Vater Henn, *Duré des aciers soumis à des efforts alternées sous l'action de l'eau de mer et de l'eau douce*, Korrosion und Metallschutz, 1944, p. 171.
17. H. J. Gough, D. G. Sopwith, *Some further experiments on atmospheric action in fatigue*, Journ. Inst. of Metals, **56**, 55 (1935).
18. T. R. Shives, I. A. Bennett, *The Effect of Environment on the Fatigue Strength of Four Selected Alloys*, NASA CR, 267 (1956).
19. G. J. Danek, M. M. Smith, M. R. Achter, *High temperature fatigue and bending strain measurements in controlled environment*, Proc. ASTM, **224**, 1115 (1961).
20. M. R. Achter, *Effects of environment on fatigue cracks*, ASTM STP, *415*, 181 (1967).
21. H. Shen, S. E. Podlaseck, S. R. Krauser, *Effect of vacuum on the fatigue life of aluminium*, Acta Metallurgica, **14**, 341 (1966).
22. N. J. Wadsworth, J. Hutchinson, *The effect of atmospheric corrosion on metal fatigue*, Philosophical Magazine, Series 8, **3**, *34*, 1154 (1958).
23. K. U. Snowden, *The effect of atmosphere on the fatigue of lead*, Acta Metallurgica, **11**, 295 (1964).
24. E. K. Mantel, G. H. Robinson, R. F. Thompson, *Influence of atmospheric moisture on fatigue of hardened steel*, Metals Eng. Quarterly A.S.M., **1**, 52 (1961).
25. T. Broom, A. Nicholson, *Atmospheric corrosion of age-hardened aluminium alloys*, Journal Inst. of Metals, **89**, 183 (1960—1961).
26. F. J. Bradshow, C. Wheeler, *The effect of environment on fatigue crack propagation*, Appl. Materials. Research, **5**, *2*, 112 (1966).
27. N. J. Petch, P. Stoble, *Delayed Fracture of Metals under static load*, Nature, **169**, 842 (1952).
28. F. Garofalo, Y. T. Chou, V. Ambegaokar, *Effect of hydrogen on stability of micro-cracks in iron and steel*, Acta Metallurgica, **8**, *8*, 504 (1960).
29. R. P. Wei, P. M. Talada, Li Che-Yu, *Fatigue-crack propagation in some ultrahigh-strength steels*, ASTM STP, **415**, 460—480 (1966).
30. V. I. Lichtman, P. A. Rehbinder, G. V. Karpenko, *Vlianie poverhnostno-aktivnoi sredî na protesi deformații metalov*, Izd. AN SSR, 1954.
31. N. J. Wadsworth, *The influence of atmospheric corrosion on the fatigue limit of iron — 0,5% carbon*, Philosophical Mag., **6**, *63*, 397—401 (1961).
32. N. E. Frost, *The effect of environment on the propagation on the fatigue cracks in mild steel*, Applied Materials Research, **5**, *2*, 112 (1964).
33. W. A. Van Der Sluys, *The effect of moisture on slow crack growth in thin sheets of SAE 4340 steel under static and repeating loadings*, Journ. of Basic Eng., *89*, 28 (1967).
34. C. Y. Li, P. M. Talada, R. P. Wei, *The effect of environments on fatigue-crack propagation in an ultra-high-strength steel*, Intern. Journal of Fracture Mechanics, **3**, *1*, 29—36 (1967).

35. W. A. Spitzig, P. M. Talada, R. P. Wei, *Fatigue crack propagation and fractographic analysis of* 18 *N* : (250) *maraging steel tested in argon and hydrogen environments*, Eng. Fract. Mech., **1**, 155—166 (1968).
36. M. Regis, N. Pelloux, *Corrosion-Fatigue crack propagation*, *Fracture*, Chapman and Hall, 1969, p. 731—739.
37. P. J. E. Forsyth, *Fatigue damage and crack growth in alluminium alloys*, Acta Met., **11**, *7*, 703—715, (1963).
38. R. Cazaud, *La fatigue des Métaux*, Dunod, Paris, 1959.
39. A. K. Head, Philosophical Magazin, *44*, 356 (1953).
40. H. J. Gough, D. G. Sopwith, *Atmospheric action as a factor in fatigue of metals*, Journal of Institute of Metals, **49**, *2*, 92—112 (1932).
41. E. P. Dahlberg, *Fatigue-crack propagation in highstrength* 4340 *steel in humid air*, Trans. Am. Soc. Metals Quarterly, **58**, 46 (1956).
42. J. A. Bennett, *Changes in the influence of atmospheric humidity during fatigue of an aluminium alloy*, Journal of Research. Nat. Bureau Standards, **68 C**, 91 (1964).
43. C. A. Stubbington, P. J. E. Forsyth, *Some corrosion fatigue observations on a high-purity Al—Zn—Mg alloy and commercial DTD* 683 *alloy*, Journ. Inst. of Metals, **90**, 329 (1961—1962).
44. N. Thompson, N. Wodsworth, Louat N., *The origin of the fatigue fracture in copper*, Philosophical Magazine, *1*, Series 8, *2*, 113—126 (1956).
45. C. Laird, L. G. Smith, *Initial stages of damage in high stress fatigue in some pure metalsy* Philosophical Magazine, *8*, 1945 (1963).
46. D. E. Martin, *Plastic strain fatigue in air and vacuum*, Transaction Am. Soc. Mechanical, Engrs. Series D., **87**, 850 (1965).
47. J. L. Ham, C. S. Reichenbach, *Fatigue Testing of aluminium in vacum*, Materials for Aircraft, Missiles and Space Vehicles ASTM STP 345, 1963, p. 3—13.
48. M. R. Achter, G. J. Danek, H. M. Smith, *Effect on fatigue of gaseous environments under varying temperature and pressure*, Transactions Am. Inst. Mining. Metallurgical and Petroleum Engrs., **227**, 1296 (1963).
49. K. U. Snowden, *The effect of cycle frequency and atmospheric corrosion on the fatigue of lead*, Philosophical Magazine, **10**, 435 (1964).
50. A. Kelly, W. R. Toyson, A. M. Cottrell Phil. Mag., **15**, 567 (1967).
51. C. Laird, *The Influence of Metallurgical Structure on the Mechanism of Fatigue Crack Propagation*, ASTM STP, **415**, 131 (1967).
52. M. H. Kamdor, A. R. C. Westwood, Phil. Mag., **15**, 641 (1967).
53. A. Hartman, *On the Effect of Oxygen and Water Vapor on the Propagation of Fatigue Cracks in 2024—53 Alcad Sheet*, International Journal of Fracture Mechanics, **1**, *3*, 167 (1965).
54. N. J. Wadsworth, *The Effect of Environment on Metal Fatigue*, Internal Stresses and Fatigue in Metals Elsevier Publishing Comp., 1959, p. 382.
55. P. C. Paris, M. P. Gomez, W. E. Anderson, *A Rational Analitic Theory of Fatigue*, The Trend in Engineering, **13**, *1*, 9 (1961).
56. M. M. Johnson, P. C. Paris, *Sub-Critical Flaw Growth*, Journal of Eng. Fract. Mech. **1**, *1*, 3—45 (1968).
57. D. Cioclov, *Degradarea cumulativă a metalelor prin solicitări repetate, Stadiul actual al cercetărilor*, Partea I, St. şi cerc. met., **15**, *2* (1970).

Revista *„Studii și cercetări de metalurgie"* publică rezultate originale ale cercetărilor din domeniul larg al metalurgiei, sub formă de articole, comunicări sau note. Revista mai cuprinde și rubricile: referate, discuții, recenzii, informații și altele. Temele abordate constituie cele mai recente realizări științifice și tehnice.

RECOMANDĂRI PENTRU AUTORI

1. Structura lucrării:

a) Introducerea va situa lucrarea pe fondul cunoștințelor actuale, va desemna obiectivele și va indica metodele utilizate;

b) Tratarea (despărțită pe subcapitole, numerotată după clasificarea zecimală) va preciza premisele, ipotezele și simplificările adoptate și va discuta rezultatele, erorile, posibilitățile și comoditatea aplicării deducerilor matematice;

c) Concluziile vor sintetiza rezultatele obținute, limita lor de valabilitate și aplicațiile posibile;

d) Bibliografia după standardele în vigoare;

2. Forma lucrării:

a) Lucrările se predau în două exemplare dactilografiate la două rînduri (2 000 de semne pe pagină), inclusiv exemplarul original, fără corecturi și intervenții, pe hîrtie velină;

b) Figurile pe calc, un exemplar;

c) La începutul lucrării se trece clasificarea zecimală internațională;

d) Volumul lucrării: circa 15 pagini.

Se primesc numai lucrări originale.

★

Manuscrisele se trimit Comitetului de redacție, București, Calea Victoriei nr. 125 (Secția de științe tehnice).

Fl. Oprea, O. Boigiu, M. Ienciu și N. Panait

MECANISMUL INTERACȚIUNILOR ÎN SISTEMUL $MeO-CaO-R_2O$ ȘI INFLUENȚA LOR ASUPRA EXTRACȚIEI Al_2O_3 DIN CENUȘILE DE LA TERMOCENTRALE

În lucrare sînt prezentate principalele date experimentale privind corelația dintre Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3, precum și modul cum influențează produsele rezultate la sinterizările cenușilor provenite de la arderea cărbunilor bruni asupra randamentului de extragere a aluminei. Se constată că pentru cenușile cu un conținut scăzut de fier sînt realizate condiții optime de sinterizare cînd încărcătura este dozată astfel încît să se păstreze următoarele rapoarte :

$$\frac{Na_2O \text{ sau } K_2O}{Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2} = 1 \text{ și } \frac{CaO}{SiO_2} = 2.$$

În cazul unui conținut ridicat de fier, asemenea dozare nu mai este indicată, datorită greutăților ce apar în special la faza de sinterizare.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 1, p. 3—14, 1973

D. Taloi și P. Moldovan

STUDIUL ECHILIBRULUI ÎN SISTEMUL $Pb-Sn-PbCl_2-SnCl_2$

În lucrare se studiază termodinamica reacției principale din sistemul $Pb-Sn-PbCl_2-SnCl_2$, care prezintă o importanță deosebită în practica rafinării alcaline a plumbului.

Prin prelucrarea matematică-statistică a datelor experimentale privind echilibrul topiturilor $Pb-Sn$ și $Pb-SnCl_2$ s-a obținut o relație între raportul de concentrație (C) și fracția molară a Sn (x_{Sn}) utilizată la determinarea funcțiilor $\ln \gamma_{Sn} = f(x_{Sn})$ și $\ln \gamma_{Pb} = f(x_{Sn})$. De asemenea au fost calculate entropiile libere de exces ($\overline{\Delta G^E_{Sn}}$, $\overline{\Delta G^E_{Pb}}$, ΔG^E).

Relațiile stabilite se utilizează pentru determinarea conținutului rezidual de staniu în plumbul rafinat în condiții industriale, precum și pentru interpretarea mecanismului interacțiunii dintre topitura metalică și topitura de cloruri.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 1, p. 15—20, 1973

P. Moldovan

CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND TERMODINAMICA SOLUȚIILOR METALICE $Pb-Au$

În lucrare s-a efectuat determinarea experimentală a activității și a proprietăților termodinamice parțial-molare și integral-molare în sistemul binar $Au-Pb$, prin măsurarea forței electromotoare a elementului galvanic :

$$W, Pb_{(l)} \mid (0{,}583\ LiCl + 0{,}417\ KCl) + 0{,}03\ PbCl_2 \mid Pb - Au_{(l)}, W.$$

Cercetarea a cuprins domeniile de concentrații $x_{Pb} = 0{,}4 - 1{,}0$ și intervalul de temperatură de 450—750°C.

Rezultatele experimentale au confirmat posibilitatea corelării funcțiilor termodinamice cu structura soluțiilor metalice lichide $Pb-Au$. Pe baza datelor obținute se avansează presupunerea asocierii atomilor de Au cu atomi de Pb în domeniul de concentrații corespunzător compușilor β-Au_2Pb și γ-$AuPb_2$.

De asemenea datele termodinamice confirmă existența acestui tip de asocieri și în domeniul de concentrații corespunzător fazei $AuPb_3$ — compus de natură peritectică, care nu figurează încă pe diagrama de echilibru $Pb-Au$.

Aplicarea rezultatelor obținute în practica metalurgiei plumbului conduce la optimizarea proceselor pirometalurgice și permite compararea eficienței economice a procedeelor de prelucrare a concentratelor plumboase și de rafinare a Pb în scopul elaborării unor noi tehnologii.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 1, p. 21—36, 1973

N. Drăgan, A. Crăciun, Minodora Iacob, M. Teodorescu

UNELE ASPECTE PRIVIND INFLUENȚA REGIMULUI TERMIC LA LAMINARE ASUPRA CARACTERISTICILOR STRUCTURALE, MECANICE ȘI TEHNOLOGICE ALE OȚELURILOR SUDABILE DE CONSTRUCȚIE

Este prezentată influența regimului termic de încălzire și de laminare asupra caracteristicilor produselor plate din oțeluri de construcții. Cercetările s-au efectuat pe oțeluri tip 52 cu adaosuri, în diferite proporții, de azot, vanadiu, niobiu, titan și aluminiu.

Rezultatele obținute evidențiază importanța deosebită pe care o au asupra caracteristicilor oțelurilor de construcție nu numai temperatura de sfîrșit de laminare, ci și temperatura și durata de încălzire pentru laminare.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 1, p. 37—53, 1973

Ioana Dimitrescu-Groza

DESPRE LEGĂTURA DINTRE CONFIGURAȚIA ELECTRONICĂ ȘI PROPRIETĂȚILE ALAMEI α

Se prezintă fenomene care justifică concluzia asupra existenței unei corelații între valoarea extremă a diferitelor proprietăți ale alamelor cu conținuturi mici de zinc și un maxim al energiei defectelor de împachetare. În continuare se aduc dovezi pentru explicarea legăturii deterministe între extremul energiei defectelor de împachetare și modificarea configurației suprafeței Fermi a cuprului la alierea cu proporții mici de elemente dizolvate.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 1, p. 55—61, 1973

L. Boleanțu și O. Kastell

COMPARAȚIE ÎNTRE EFECTUL CONCENTRĂRII TENSIUNILOR LA UN MODEL PLAN ȘI LA UNUL SPAȚIAL

Folosind fotoelasticimetria, în lucrare se face o comparație între coeficientul de concentrare a tensiunilor, determinat pe un model plan și pe un model spațial pentru un concentrator cu aceleași caracteristici.

Pentru exploatarea modelului plan se folosește tehnica cunoscută, iar pentru exploatarea modelului spațial se folosește metoda înghețării tensiunilor.

Examinînd comparativ două soluții constructive pentru fabricarea unei fuzete, se stabilește că modelul plan prezintă un factor mai mare de concentrare a tensiunilor decît modelul spațial, la aceleași elemente geometrice ale concentratorului.

Rezolvarea problemei prezintă un aspect mai general și ar permite înlocuirea studiului pe model spațial, legat de dificultăți experimentale, prin studiul modelului plan, în cazul elementelor de rezistență axial-simetrice.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 1, p. 63—69, 1973

A. Bernath și M. Trendler

CERCETĂRI ASUPRA DURABILITĂȚII LA SOLICITĂRI DE CONTACT A OȚELURILOR DE RULMENȚI

Se analizează în lucrare problema cercetării experimentale a influenței factorilor metalurgici asupra caracteristicilor de durabilitate la solicitări de contact ale oțelurilor de rulmenți. Se prezintă o mașină de construcție originală concepută pentru acest scop. Se expun rezultatele unor cercetări privind influența conținutului de incluziuni, observat la șarjele din oțel RUL 1 de producție curentă, asupra durabilității la solicitări de contact a unor probe călite la 63—64 HRC, prelevate din semifabricate.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 1. p. 71—82, 1973

M. Rațiu și N. Farbaș

CERCETĂRI ASUPRA DURABILITĂȚII LA UZURĂ A METALELOR PRIN ÎNCERCĂRI CU DISC ROTATIV

Se analizează concludența încercărilor cu disc rotativ abraziv — tip Nieberding — pentru aprecierea susceptibilității la degradare a materialelor utilizate în construcția mecanismelor cu cuple cinematice cu frecare uscată de alunecare. Pentru definirea calimetrică univocă a capacității de încărcare la uzare se preconizează reglementarea detaliată a metodicii de încercare cu epruvetă de comparație, aplicată într-un regim stabilizat, cu viteză de uzare constantă. În condițiile menționate s-au executat o serie de investigații asupra comportării straturilor depuse prin suduri de încărcare, constatîndu-se o înaltă reproductibilitate a scării de durabilitate la uzare; eterogenitatea abrazivului și durata încercării, evaluată după epuizarea perioadei de rodare, nu mai influențează practic rezultatele determinărilor.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 1, p. 83—95, 1973

D. Cioclov

REZISTENȚA METALELOR LA OBOSEALĂ ÎN MEDII COROSIVE

În lucrare se face o analiză a stadiului actual al cercetărilor privind rezistența metalelor la oboseală în medii corosive. Se prezintă aspectele principale ale mecanismului de degradare prin efectul combinat al solicitărilor repetate și al mediilor corosive. Se evidențiază diferențierea interacțiunii solicitări repetate — mediu corosiv datorită unor factori ca: natura și compoziția aliajului solicitat, temperatura, caracteristicile ciclului de solicitare etc.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 1, p. 97—106, 1973

LUCRĂRI APĂRUTE ÎN EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

I. S. GHEORGHIU, ALEXANDRU S. FRANSUA, **Tratat de mașini electrice**, vol. III, **Mașini asinerone**, 1971, 534 p., 33 lei.

C. I. PENESCU, **Sisteme de protecție de distanță**, 1971, 624 p., 41 lei.

EDMOND NICOLAU, **Sinteza sistemelor radiante**, 1971, 376 p., 22 lei.

MARIN ENE, **Metoda mărimilor determinante**, 1971, 228 p., 13 lei.

M. MIȘICU, **Teoria mobilității elastice. Problema transversală și mediană a plăcilor**, 1972, 428 p., 23,50 lei.

I. S. GHEORGHIU, ALEXANDRU S. FRANSUA, **Tratat de mașini electrice**, vol. IV, **Mașini sincrone**, 1972, 483 p., 30 lei.

EDMOND NICOLAU, **Cîmpuri și unde electromagnetice**, 1972, 351 p., 21,50 lei.

CHRISTIAN PELECUDI, **Teoria mecanismelor spațiale**, 1972, 512 p., 30 lei.

C. A. VASILESCU, S. FAUR, V. PIMSNER, GH. RĂDULESCU, **Corelațiile dintre combustibilul lichid și motorul cu ardere internă**, 1972, 336 p., 23,50 lei.

DASCĂLU DAN, **Injecția unipolară în dispozitive electronice semiconductoare**, 1972, 423 p., 28 lei.

DĂNILĂ BARB, **Efectul Mössbauer și aplicațiile sale**, 1972, 403 p., 28 lei.

I. A. ADĂMUȚ, **Analiza propagării undelor electromagnetice pe linii în regim tranzitoriu**, 1972, 376 p., 25 lei.

REVISTE PUBLICATE ÎN EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

STUDII ȘI CERCETĂRI DE MECANICĂ APLICATĂ
STUDII ȘI CERCETĂRI DE ENERGETICĂ ȘI ELECTROTEHNICĂ
STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
REVUE ROUMAINE DES SCIENCES TECHNIQUES
- SÉRIE DE MÉCANIQUE APPLIQUÉE
- SÉRIE D'ÉLECTROTECHNIQUE ET D'ÉNERGÉTIQUE
- SÉRIE DE MÉTALLURGIE

1973 MAI 23

ST. CERC. METALURG., TOM. 18, Nr. 1, 1973

I. P. Informația — c. 2536

43 834

Lei 35.—

F 1162

Vasr.

R

REFERINȚA

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE

TOMUL 18, Nr. 2, 1973

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

COMITETUL DE REDACȚIE

Redactor-șef: prof. I. HUBER-PANU, membru corespondent al Academiei R. S. România; *redactor-șef adjunct:* dr. ing. TR. SĂLĂGEAN; *membri:* prof. L. BOLEANȚU, Timișoara; prof. A. DOMȘA, Cluj; ing. A. IEREMIA, Reșița; prof. ST. MANTEA, București; ing. C. PANDELESCU, București; prof. VL. POPOVICI, Timișoara; dr. ing. M. RAȚIU, Timișoara; prof. I. TRIPȘA, București; *secretar științific de redacție:* V. SAFTA

În țară, abonamentele se primesc la oficiile poștale, agențiile poștale, factorii poștali și difuzorii de presă din întreprinderi și instituții. Revistele se pot procura (direct sau prin poștă) și prin PUNCTUL DE DESFACERE AL EDITURII ACADEMIEI, București, str. Gutenberg 3 bis, sectorul 6.

Comenzile de abonamente din străinătate se primesc la „Întreprinderea Rompresfilatelia", Căsuța poștală 2001 — telex 011631, București, România.

La revue „Studii și cercetări de metalurgie" paraît 2 fois par an. Toute commande à l'étranger sera adressée à „Întreprinderea Rompresfilatelia", Boîte postale 2001 — telex 011631, Bucarest, Roumanie.

Manuscrisele, cărțile și revistele pentru schimb, precum și orice altă corespondență, se trimit la Comitetul de redacție pe adresa: Academia R. S. România, Calea Victoriei nr. 125, București (Secția de științe tehnice).

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de două ori pe an

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
Str. Gutenberg nr. 3 bis, sectorul 6, București

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tom 18 nr. 2 1973

SUMAR

PREPARAREA MINEREURILOR

Pag.

L. DOBRESCU, O nouă metodă pentru dimensionarea maşinilor de flotaţie, bazată pe calculul distribuţiei statistice a granulelor minerale şi a bulelor de aer în agregatele flotabile 109

C. PANDELESCU, Cercetări privind flotaţia cu purtător a minereurilor foarte fine. . 125

METALURGIE EXTRACTIVĂ

FL. OPREA, M. IENCIU şi N. PANAIT, Consideraţii privind valorificarea elementelor utile din subprodusele de la fabricarea aluminei. 135

FL. OPREA, M. IENCIU şi I. NAGY, Consideraţii privind obţinerea unor metale neferoase prin procedee hidrometalurgice din deşeurile de bimetal. . . . 147

METALURGIE FIZICĂ

SUZANA GÂDEA şi C. DUMITRESCU, Cercetări privind unele transformări în stare solidă care se produc într-un oţel Cr—Mo—V termorezistent. 155

SUZANA GÂDEA şi MARIA PETRESCU, Determinarea cantitativă a compoziţiei aliajelor prin spectroscopie de raze X cu emisie directă şi aplicarea metodelor de corecţie. 163

ÎNCERCĂRI DE MATERIALE METALICE

V. SAFTA, Influenţa stării de tensiune şi de deformare asupra procesului de amorsare şi dezvoltare a ruperii microscopice la oţeluri cu conţinut scăzut de carbon. 181

NOTE

M. COSTESCU, MARTHA SĂLCUDEAN şi M. SCHUSTER, Investigarea funcţionării maselotei unui lingou de 25 de tone printr-o metodă experimentală. . . 189

LUCRĂRI DE SINTEZĂ

ŞT. MORARIU, Cercetarea durităţii îmbinărilor sudate 195

O NOUĂ METODĂ PENTRU DIMENSIONAREA MAŞINILOR DE FLOTAŢIE, BAZATĂ PE CALCULUL DISTRIBUŢIEI STATISTICE A GRANULELOR MINERALE ŞI A BULELOR DE AER ÎN AGREGATELE FLOTABILE

LUIGI DOBRESCU

Se propune ca dimensionarea maşinilor de flotaţie să se facă cu ajutorul unui model matematic, în care se iau în considerare principalele caracteristici ale minereului şi alţi parametri fizico-chimici care influenţează procesul.
Modelul matematic se stabileşte punîndu-se condiţia că vor flota numai acele granule minerale care formează cu bulele de aer agregate care se ridică la suprafaţă într-un timp mai scurt decît timpul necesar pentru deplasarea tulburelii în lungul maşinii de flotaţie. Pentru determinarea vitezei de ridicare (implicit a timpului de ridicare) se ia în considerare probabilitatea de formare a agregatelor flotabile, ţinîndu-se seama şi de repartiţia statistică a bulelor şi granulelor în diferitele agregate formate. Final se ajunge la o serie de relaţii între extracţia de substanţă utilă, principalii parametri fizico-chimici care influenţează flotaţia şi dimensiunile maşinii. Modelul matematic astfel stabilit poate servi şi pentru controlul şi optimizarea procesului de flotaţie.

Dimensionarea corectă a maşinilor de flotaţie şi controlul funcţionării lor sînt probleme deosebit de importante ale acestui proces tehnologic de preparare a substanţelor minerale. Actualul sistem de dimensionare ţine seama de timpul necesar pentru flotaţie, de tipul şi volumul celulelor care constituie maşina şi de cantitatea de minereu care trebuie flotat, însă nu ia în considerare extracţia care se produce şi nici ceilalţi parametri care influenţează procesul, cum sînt, de exemplu, dimensiunea materialului sau aeraţia tulburelii, care in practică joacă un mare rol în obţinerea unor rezultate bune.

În studiul de faţă se propune ca dimensionarea maşinilor să se facă cu ajutorul unui model matematic al procesului de flotaţie, în care se iau în considerare principalele caracteristici ale minereului şi alţi parametri fizico-chimici care influenţează procesul.

Modelul matematic, care poate servi şi pentru optimizarea şi reglarea flotaţiei, este elaborat pe baza unei reprezentări fizice simplificate a fenomenelor care se produc în timpul procesului.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 2, p. 109—123, 1973

O granulă minerală care a pătruns într-o celulă de flotaţie (sau o maşină constituită din mai multe celule) poate adera sau nu la una sau mai multe bule de aer pe care le întîlneşte în tulbureala formată din suspensia de granule minerale şi apă. Agregatele formate între granulă şi bulele de aer au densităţi aparente diferite, care depind de raportul dintre volumul total de bule aderate şi cel al granulei minerale. Dacă volumul bulelor este mic în raport cu cel al granulei, agregatul va avea o densitate mai mare decît a apei şi va rămîne în tulbureală, evacuîndu-se cu aceasta din celulă. Dacă volumul bulelor este mare în raport cu al granulelor, agregatul va avea o densitate mai mică decît a apei şi se va ridica la suprafaţă cu o viteză relativă w_r care va fi cu atît mai mare cu cît densitatea agregatului va fi mai mică. În concentrat vor trece numai acele granule care formează agregate a căror viteză de ridicare are o valoare atît de mare, încît ridicarea lor la suprafaţă se va face într-un timp mai scurt decît cel necesar evacuării tulburelii din celule.

Dacă debitul de alimentare al maşinii de flotaţie este Q_a, debitul de evacuare a concentratului Q_c, iar cel de evacuare al sterilului Q_e (în m^3/s), se pot scrie următoarele relaţii:

$$w_r = \frac{Q_c}{Ll} = \frac{H}{t_r} \quad \text{m/s} \tag{1}$$

$$w_e = \frac{Q_e}{Hl} = \frac{Q_a - Q_c}{Hl} = \frac{L}{t_e} = \frac{L}{t_a + t_r} \quad \text{(m/s)}, \tag{2}$$

în care

w_r reprezintă viteza minimă de ridicare a agregatelor flotabile, egală cu viteza de evacuare a concentratelor din celulă (m/s),

w_e — viteza de evacuare a tulburelii sterile (m/s),

H, L şi l — înălţimea, lungimea şi lăţimea maşinii de flotaţie (m),

t_r — timpul minim necesar agregatelor flotabile pentru a se ridica la suprafaţa celulei (s),

$t_e = t_a + t_r$ — timpul cît trebuie să stea granula minerală în tulbureală pentru a putea avea loc flotaţia (timpul de flotaţie) (s),

t_a — timpul necesar pentru adeziune (s).

Condiţia necesară pentru ca să floteze un agregat este

$$\frac{H}{w_r} \leqslant \frac{L}{w_e} = \frac{LHl}{Q_a - Q_c} = \frac{\text{Vol}}{Q_a - Q_c} = t_e, \tag{3}$$

în care s-a notat cu Vol volumul celulei.

Combinînd relaţiile (3) cu (1), se obţine

$$w_r \geqslant \frac{Q_a}{2Ll}. \tag{4}$$

Din relațiile (3) și (4) rezultă că dimensiunile celulei de flotație vor putea fi determinate complet dacă se cunosc viteza de ridicare a agregatelor, debitul de tulbureală alimentată, cantitatea de concentrat și timpul de flotație.

Dintre acești parametri, numai viteza de ridicare nu poate fi determinată direct.

Viteza de ridicare a agregatelor depinde, așa cum s-a arătat, de raportul dintre volumul bulelor de aer și al granulelor. Or, acest raport este determinat de structura agregatelor și de modul cum s-au format. Practic, se constată că există agregate formate dintr-o bulă pe care aderă un număr n de granule (agregate poligranulare), agregate formate dintr-o granulă și un număr mare, m, de microbule și agregate sub formă de conglomerate formate dintr-un număr mare de granule și bule (macro- și microbule).

Din punct de vedere practic și teoretic, primele două tipuri sînt mult mai importante, ele formîndu-se prin mecanisme total deosebite. Agregatele sub formă de conglomerate se formează prin procese secundare (combinații) și, așa cum se poate constata experimental, sînt numeric mult mai puține decît celelalte două tipuri.

Viteza de ridicare a agregatelor este influențată în mare măsură de densitatea lor și deci de raportul dintre volumul de aer și al granulelor.

Ca să se ridice la suprafața lichidului, agregatele trebuie să aibă o densitate mai mică decît a apei, limita inferioară la care pot flota agregatele corespunzînd unei densități egale cu a fluidului.

Viteza de ridicare a agregatelor w_r se poate calcula cu ajutorul relației lui Stokes:

$$3\pi\nu D_A \delta_f w_r = (V_G^0 + V_B^0)\,\delta_f g - (V_G^0\,\delta_G + V_B\,\delta_B)\,g, \qquad (5)$$

în care

ν — reprezintă viscozitatea cinematică (m^2/s),

D_A — diametrul agregatelor (m),

V_G^0 și V_B^0 — volumele totale ale granulelor și ale bulelor care formează agregatele (m^3),

δ_f, δ_G și δ_B — densitățile fluidului, ale granulelor și ale bulelor (t/m^3),

g — accelerația pămîntească (m/s^2).

Dacă se admite că δ_B este neglijabilă față de δ_f, care se ia egală cu umiditatea ($\delta_B \ll \delta_f = 1$), și se fac calculele, se obține

$$w_r = \frac{g}{3\pi} \frac{[V_B^0 - V_G^0\,(\delta_G - 1)]}{D_A\,\nu} \quad \text{m/s}. \qquad (6)$$

Din această relație se constată că viteza de ridicare va fi cu atît mai mare, cu cît volumul total al bulelor care formează agregatul va fi mai mare, cu cît volumul granulelor și densitatea lor vor fi mai mici și cu cît diametrul agregatului va fi mai mic.

Pentru o anumită dimensiune medie a granulelor şi a bulelor, viteza de ridicare depinde de raportul dintre numărul de granule şi de bule care formează agregatele.

În cazul agregatelor formate dintr-o granulă de volum V_G şi m microbule cu volumul V_{MB} fiecare, viteza de ridicare poate fi exprimată prin relaţia

$$w_r = \frac{g}{3\pi} \frac{[mV_{MB} - V_G(\delta_G - 1)]}{D_A \nu}. \tag{7}$$

În cazul agregatelor formate din n granule cu volum V_G şi o bulă cu volum V_B,

$$w_r = \frac{g}{3\pi} \frac{[V_B - nV_G(\delta_G - 1)]}{D_A \nu}. \tag{8}$$

În relaţia (7), D_A poate fi luat aproximativ egal cu diametrul granulei ($D_A \approx D_G$), iar în relaţia (8) egal cu diametrul bulei ($D_A \approx D_B$).

Din relaţiile (7) şi (8) rezultă că

$$m = \left[\frac{3\pi D_G \nu w_r}{g} + V_G(\delta_G - 1)\right] \frac{1}{V_{MB}}, \tag{9}$$

$$n = \left[V_B - \frac{3\pi D_B \nu w_r}{g}\right] \frac{1}{V_G(\delta_G - 1)}. \tag{10}$$

Pentru calculul numărului de granule (n) aderate pe bulă în cazul agregatelor poligranulare şi al numărului de microbule (m) aderate pe granulă în cazul agregatelor formate cu microbule, este necesar să se facă o analiză amănunţită a procesului de adeziune şi a modului de repartiţie între bulele de aer şi granulele existente în sistem.

După cum se ştie [1], [2], [3], granulele solide şi bulele de aer din tulbureala de flotaţie se pot uni între ele în două moduri diferite, care conduc la cele două tipuri de agregate.

Agregatele poligranulare se formează prin ciocnirea şi adeziunea dintre bulele de aer şi granulele din tulbureală, în timp ce agregatele ce conţin microbule se formează prin degajarea aerului din tulbureală şi fixarea (precipitarea) microbulelor direct pe granule.

Cu toate că au fost întreprinse numeroase studii pe baza cărora au fost emise diferite ipoteze [3], pînă în prezent nu există nici o metodă de calcul sau experimentală pentru a se stabili exact repartiţia aerului între cele două tipuri de agregate.

În prezentul studiu se încearcă să se stabilească această repartiţie şi cu ajutorul ei să se calculeze viteza de ridicare a agregatelor, extracţia de substanţă utilă şi să se dimensioneze corect maşinile de flotaţie.

Cantitatea totală de aer L_T care este disponibilă în tulbureală, în unitatea de timp şi unitatea de volum, este

$$L_T = L_A + L_P \ (\mathrm{m^3/m^3\ s}) \tag{11}$$

sau, dacă se exprimă în număr de microbule,

$$M_T = M_A + M_p \ (\text{nr/m}^3\,\text{s}), \tag{12}$$

în care

L_A și L_P sînt cantitățile de aer care se găsesc sub formă de bule mari și microbule, iar M_T, M_A și M_p numerele de bule corespunzătoare cantităților L_r, L_A, L_p de aer.

Microbulele care se găsesc în sistem provin din degajarea aerului din apă, datorită modificării presiunii. Conform legii lui Henry, volumul de aer care se degajă dintr-un m³ de soluție în timpul în care presiunea scade de la p_1 la p_2 este

$$V = K_a\,(p_1 - p_2) \quad (m^3/\text{m}^3), \tag{13 a}$$

în care

K_a este constanta lui Henry (m³/m³ at)

p_1 și p_2 — presiunile maxime și minime ale aerului din sistem (at).

Deoarece degajarea microbulelor din tulbureală se produce cu viteză mare, se poate admite că presiunea p_1 scade la valoarea minimă p_2 în unitatea de timp, astfel că

$$L_P = \Delta V\left(1 - \frac{1}{\Delta_A}\right) \quad K_a\left(1 - \frac{1}{\Delta_A}\right)(p_1 - p_2), \tag{13 b}$$

în care Δ_A este raportul dintre volumul de tulbureală și cel al granulelor pe care le conține.

Valoarea maximă a presiunii (p_1) depinde de tipul de mașină și anume:

— în cazul mașinilor cu agitare mecanică, care funcționează cu adaos de aer comprimat la presiunea absolută p_c, se poate considera că

$$p_1 = p_s + p_c + p_m + p_h, \tag{14 a}$$

în care p_s este presiunea de saturație a apei la temperatura de lucru și presiunea atmosferică, p_m presiunea creată de mișcarea rotorului mașinii, iar p_h presiunea hidrostatică;

— în cazul mașinilor care funcționează cu autoaerație,

$$p_1 = p_s + p_m + p_h; \tag{14 b}$$

— în cazul mașinilor pneumatice,

$$p_1 = p_s + p_c + p_h. \tag{14 c}$$

Deoarece agitarea tulburelii este foarte puternică, se poate admite că presiunea minimă (finală) p_2 easte egală cu p_s ($p_2 = p_s$).

Dacă se înlocuiesc valorile lui p_1 şi p_2 în (13 b), rezultă

$$L_p = K_a\left(1 - \frac{1}{\Delta_A}\right)(p_c + p_m + p_h) = K_a\left(1 - \frac{1}{\Delta_A}\right)\Delta_p. \tag{15}$$

În cazul flotaţiei cu microbule în maşini cu vacuum sau cu suprapresiune, factorul Δ_p este egal cu diferenţa presiunilor de saturaţie în condiţiile iniţiale $(p_{s_1} + p_h)$ şi finale (p_{s_2}) :

$$\Delta_p = (p_{s_1} + p_h - p_{s_2}). \tag{16}$$

Cantitatea de aer care se fixează sub formă de microbule pe suprafaţa granulelor este mai mică decît cea disponibilă. Ea se poate calcula [4] dacă se admite că frecvenţa microbulelor fixate în timpul dt pe suprafaţa granulelor $\left(\frac{dM}{M}\right)$ este proporţională cu numărul de granule N_T care se găsesc în sistem şi cu probabilitatea (μ) de formare a acestor microbule pe suprafaţa granulelor :

$$\frac{dM}{M} = -\mu N_T dt. \tag{17}$$

Aşa cum s-a arătat într-un studiu publicat anterior [5], probabilitatea de precipitare a microbulelor (μ) poate fi calculată cu relaţia

$$\mu = \exp\{-3{,}62 \times 10^{-2}\,[2 + \cos\theta\,(3 - \cos^2\theta)^3]\} \tag{18}$$

Cantitatea de bule de aer (M_P^0) care rămîne în sistem după trecerea timpului t_a, cît este necesar pentru precipitarea microbulelor, se poate calcula prin integrarea relaţiei (17), între limitele $M_T \to M_P^0$, punînd condiţia ca la timpul $t = 0$, $M = M_P$, iar la $t = t_a$, $M = M_P^0$:

$$\int_{M_P}^{M_P^0} \frac{dM}{M} = \log \frac{M_P^0}{M_P} = -\mu N_1 t_a$$

sau

$$M_P^0 = M_P\, e^{-\mu N_T t_a}. \tag{19}$$

Timpul necesar pentru precipitarea microbulelor (t_a) este după Zeldovici [6] de ordinul $10^{-10} \ldots 10^{-12}$.

Cantitatea de aer folosită pentru formarea agregatelor cu microbule este

$$M_{PF} = M_P\,(1 - e^{-\mu N_T t_a}) = M_P\,\lambda_P. \tag{20}$$

În relaţiile (17), (19), (20), N_T reprezintă numărul total de bule care se găsesc în unitatea de timp, în unitatea de volum de celulă, indi-

ferent dacă o parte din ele formează simultan și agregate poligranulare (deci se formează conglomerate).

Microbulele aderate nu sînt repartizate uniform. Există posibilitatea ca pe unele granule să adere un număr mic de microbule, care să fie insuficiente pentru ridicarea agregatelor, iar pe altele un număr mare, care ridică granulele cu o viteză mai mare decît w_r.

Pentru determinarea cantității de aer folosit efectiv pentru formarea agregatelor cu microbule flotabile și implicit a extracției de substanță utilă, va trebui să se stabilească distribuția cea mai probabilă între granulele de minereu și bulele de aer.

Repartiția microbulelor pe suprafața granulelor poate fi foarte diferită, așa cum se poate constata dintr-un caz foarte simplu ilustrat în cele ce urmează. Fie M_{PF} numărul total de microbule folosite pentru formarea agregatelor și N_T numărul total de granule care formează agregate. Dacă se notează cu N_0, N_1, $N_2 \ldots N_1$ numărul de granule pe care se fixează respectiv $m_0 = 0$, $m_1 = 1$, $m_2 = 2 \ldots m_i = i$ bule, numărul posibil de combinări care se pot realiza într-o distribuție caracterizată printr-un ansamblu de valori fixe N_0, $N_1 \ldots N_i$ este

$$W = \frac{N_T!}{N_0!\, N_1!\, N_2! \ldots N_i!}. \tag{21}$$

Este evident că, pentru un set de valori N_i diferit, numărul de combinări va fi altul.

Numărul total de granule care formează agregate este

$$N_T = N_0 + N_1 + N_2 \ldots N_i = \sum_0^i N_i, \tag{22}$$

iar numărul de microbule care se fixează sub formă de agregate de precipitare este

$$M_{PF} = N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \ldots + N_i = \sum_{i-1}^{i} iN_i. \tag{23}$$

Se poate demonstra pe cazuri simple, care pot fi determinate prin numărare, că frecvența lui W poate fi extrem de diferită, diferențele crescînd cu mărirea numărului de particule. Astfel, în cazul a 20 de granule și 20 de bule, distribuția în care fiecărei bule îi corespunde o singură granulă poate fi realizată într-un singur fel, pe cînd distribuția caracterizată prin $N_0 = 10$, $N_i = 4$, $N_2 = 3$, $N_3 = 2$, $N_4 = 1$ se poate realiza, conform relației (21), în $W = 2{,}3 \times 10^9$ moduri diferite de repartiție.

Pentru cazul în care toate cele 20 de bule sînt fixate pe o granulă, celelalte 19 granule neformînd agregate, valoarea lui W este egală cu 20. Numărul total de distribuții care se pot realiza între cele 20 de granule și 20 de bule este aproximativ 10^{10}. Rezultă că un număr mic de distribuții reprezintă o parte importantă din totalitatea cazurilor posibile, pe cînd celelalte sînt cu totul neglijabile.

Pentru stabilirea reală a distribuției diverselor cazuri, trebuie să se determine acela care se realizează într-un număr cît mai mare, deci W este maxim.

Maximul funcției W se poate determina dacă se transformă relația (21) cu ajutorul formulei lui Stirling:

$$\ln W = N_T \ln N_T - \sum_{i=0}^{i} N_i \ln N_i \tag{24}$$

și apoi se egalează cu zero derivata luată în raport cu variația numerelor de distribuție N_i (deci cu ∂N_i):

$$\partial \ln W = - \sum_{i=0}^{i} \ln N_i \, \partial N_i - \sum_{i=0}^{i} \partial N_i = 0. \tag{25}$$

Deoarece M_{PF} și N_T sînt constante, rezultă din relațiile (22) și (23)

$$\sum_{i=0}^{i} \partial N_i = 0 \text{ și } \sum_{i=0}^{i} i \, \partial N_i = 0.$$

Dacă se aplică metoda multiplicatorilor lui Lagrange, se obține

$$\sum_{i=0}^{i} (\ln N_i + \alpha + \beta_i) = 0. \tag{26}$$

Deoarece toți ∂N_i pot lua valori arbitrare, condiția (26) este satisfăcută numai dacă pentru fiecare N_i este îndeplinită condiția

$$N_i = e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta i}. \tag{27}$$

Dacă în relația (22) se introduc valorile lui N_i astfel determinate, rezultă

$$N_T = e^{-\alpha} \sum_{i=0}^{i} e^{-\beta i} = e^{-\alpha} \Omega \tag{28}$$

sau

$$e^{-\alpha} = \frac{N_T}{\Omega}. \tag{29}$$

Introducîndu-se această valoare în (27), se obține

$$N_i = \frac{N_T}{\Omega} e^{-\beta i}. \tag{30}$$

Factorul Ω este deosebit de important, el caracterizînd, după cum se constată, modul de distribuție. Valoarea sa poate fi calculată din relațiile (28) și (29), din a căror combinare rezultă

$$\Omega = \sum_{i=0}^{i} e^{-\beta i} = 1 + e^{-\beta} + e^{-2\beta} + e^{-3\beta} + \dots \tag{31}$$

Deoarece $e^{-\beta} < 1$, iar numărul termenilor este mare, rezultă

$$\Omega = \frac{1}{1 - e^{-\beta}}, \tag{32}$$

$$e^{-\beta} = 1 - \frac{1}{\Omega}. \tag{33}$$

Valoarea lui $e^{-\beta}$ poate fi scrisă sub forma

$$e^{-\beta} = 1 - \frac{\beta}{1} + \frac{\beta^2}{2} + \dots$$

Dacă se iau primii doi termeni, ceea ce este permis deoarece β este foarte mic, rezultă

$$\beta \cong 1 - e^{-\beta} = \frac{1}{\Omega}. \tag{34}$$

Din relațiile (23) și (30) se poate determina legătura dintre N_T și M_{PF}

$$M_{PF} = \sum_{i=1}^{i} i\, N_i = \frac{N_T}{\Omega} \sum_{i=1}^{i} i\, e^{-i\beta} = \frac{M_T}{\Omega} \int_1^i i\, e^{-i\beta}\, di. \tag{35}$$

Cînd limita superioară a lui i este foarte mare, valoarea lui M_{PF} este

$$M_{PF_\infty} = \frac{N_T}{\Omega} \frac{1}{\beta^2} e^{-i\beta} (\beta i + 1) \Big|_1^\infty = \frac{N_T}{\Omega} \frac{1}{\beta^2} e^{-\beta} (\beta + 1).$$

Dacă se face aproximația $(\beta + 1) = e^{\beta}$, rezultă

$$M_{PF_\infty} = \frac{N_T}{\Omega} \frac{1}{\beta^2} = N_T \Omega = M_{PF} \text{ sau } \Omega = \frac{M_{PF}}{N_T}; \tag{36}$$

Cînd limita superioară a lui i este un număr finit m,

$$M_{PF_m} = -\frac{N_T}{\Omega} \left[e^{-m\beta} \left(\frac{m}{\beta} + \frac{1}{\beta^2} \right) - e^{-\beta} \left(\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta^2} \right) \right];$$

Deoarece atît $m\beta$, cît şi β sînt mici, se poate face aproximaţia $e^{-x} = 1 - x$, astfel încît

$$M_{PF_m} = \frac{N_T^2}{M_{PF}}(m^2 - 1) \cong \frac{N_T^2}{M_{PF}} \cdot m^2 \tag{37}$$

Dacă în relaţia (20) se introduce valoarea lui Ω, dată de relaţia 36, se obţine

$$e^{-\beta} = 1 - \frac{N_T}{M_{PF}} = \frac{M_{PF} - N_T}{M_{PF}}. \tag{38}$$

Ţinînd seama de relaţiile de mai sus, rezultă

$$N_i = \frac{N_T^2}{M_{PF}} \left(\frac{M_{PF} - N_T}{M_{PF}}\right)^i = \frac{N_T^2 (M_{PF} - M_T)^i}{M_{PF}^{(i+1)}}. \tag{39}$$

Suma agregatelor formate dintr-o granulă şi un număr de bule cuprins între 0 şi m este

$$\sum_{i=0}^{m} N_i = \frac{N_T}{\Omega} \sum_{i=0}^{i} e^{-i\beta} \cong \frac{N_T}{\Omega} \int_0^m e^{-i\beta}\, di = \frac{N_T}{\Omega}\left(-\frac{1}{\beta} e^{-i\beta}\right)\Big|_0^m$$

sau

$$\sum_{i=0}^{m} N_i = \frac{N_T}{\beta\Omega}(1 - e^{-m\beta}) \cong \frac{N_T}{\Omega\beta}\, \beta m = \frac{N_T}{\Omega} m = \frac{N_T^2 m}{M_{PF}}. \tag{40}$$

Dacă se ţine seama de valoarea lui M_{PF} dată de relaţia (20), rezultă că numărul de agregate neflotabile, care este egal cu numărul de granule minerale care nu au flotat, este

$$\sum_{i=0}^{m} N_i = N_{PR} = \frac{N_T^2 m}{M_P \lambda_P}, \tag{41}$$

în care λ_P are semnificaţia arătată la relaţia (20).

Cînd $m \to \infty$ rezultă din relaţia (40)

$$\sum_{i=0}^{\infty} N_i = N_T.$$

Fracţiunea de granule neflotate din totalul granulelor existente este

$$\frac{\sum_{i=0}^{m} N_i}{N_T} = \frac{N_T m}{M_P \lambda_P}. \tag{42}$$

Extracția de substanță utilă sub formă de agregate cu microbule (ε_p) este

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{N_T m}{M_P \lambda_P} \tag{43}$$

sau, dacă se ține seama de relația (15),

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{N_T m \Delta_A \cdot V_{MB}}{K_a (\Delta_A - 1) \Delta_P \lambda_P}. \tag{44}$$

N_T reprezintă, așa cum s-a arătat, numărul total de granule care se găsesc în celulă în unitatea de timp și unitatea de volum și este egală cu

$$N_T = \frac{Q_a}{\text{Vol}\, \Delta_A V_G} = \frac{1}{\Delta_A V_G t_e}. \tag{45}$$

Dacă se înlocuiește valoarea lui N_T în (44), se obține

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{m}{K_a (\Delta_A - 1) \Delta_P \lambda_P} \cdot \frac{V_{MB}}{V_G t_e}. \tag{46}$$

Formarea agregatelor poligranulare implică ciocnirea bulelor cu granulele și adeziunea lor, fiecare din aceste fenomene producîndu-se cu o anumită intensitate.

Intensitatea totală de formare a agregatelor K depinde de probabilitatea de ciocnire activă, deci de ciocnire și adeziune, și este egală cu produsul

$$K = K_c \cdot K_b, \tag{47}$$

în care K_c este intensitatea (probabilitatea instantanee) cu care se produce ciocnirea, iar K_b intensitatea de adeziune.

Atît K_c cît și K_b sînt constante pentru un anumit sistem de flotație.

În conformitate cu teoria emisă de Gaudin [2], valoarea lui K_c este

$$K_c = 3\beta \frac{D_e}{D_B}, \tag{48}$$

în care β este un coeficient de formă cuprins de obicei între 0,2 și 0,4, D_e este diametrul echivalent, iar D_B diametrul bulei de aer.

Valoarea lui K_b poate fi calculată, așa cum s-a arătat într-o lucrare publicată recent [5], cu relația

$$K_b = \exp\left[- \frac{12{,}1}{T} \frac{1 + \cos\theta}{(1 - \cos\theta)^2} \right], \tag{49}$$

în care

T este temperatura absolută,

θ unghiul de contact dintre minereu și apă.

Ținînd seama de valorile lui K_c și K_a, rezultă din relația (47)

$$K = 3\beta \frac{D_e}{D_B} \exp\left[-\frac{12{,}1}{T} \frac{1 + \cos\theta}{(1 - \cos\theta)^2}\right]. \tag{50}$$

Frecvența relativă a granulelor fixate sub formă de agregate poligranulare poate fi definită ca raportul dintre numărul de granule dN care formează agregate flotabile și numărul de granule N_A disponibile la un anumit moment pentru a forma astfel de agregate:

$$F_r = -\frac{dN}{N_A}; \tag{51}$$

Semnul minus apare deoarece frecvența relativă trebuie să fie pozitivă, în timp ce dN este negativ.

Egalînd frecvența relativă cu intensitatea totală de formare a agregatelor, ceea ce este permis datorită numărului mare de particule (granule și bule) din sistem, se obține

$$\frac{dN}{N_A} = -K\, dt. \tag{52}$$

Numărul N_A de granule care pot forma agregate poligranulare (deci acelea care se găsesc în traiectoria bulelor mari de aer din sistem M_A) este

$$N_A = \frac{\pi D_B^2}{4} \cdot H M_A N_{TA}, \tag{53}$$

în care N_{TA} este numărul total de granule care participă la formarea agregatelor poligranulare cu 1 pînă la n granule pe o bulă.

N_{TA} se determină printr-o analiză a distribuției granulelor și a bulelor în agregate, similară celei aplicate în cazul agregatelor cu microbule.

Dacă N_T este numărul total de granule din sistem și M_A cel al bulelor care participă la proces, N_{TA} este, prin similitudine cu relația (37), egal cu

$$N_{TA} = \frac{M_A^2 n^2}{N_T}. \tag{54}$$

Dacă se introduce valoarea lui N_A în relația (53) și se integrează punînd condiția ca la $t = 0$, $N = N_{TA}$, iar la $t = t_a$, $N = N_{RA}$, se obține

$$N_{RA} = N_{TA} \exp\left(-\frac{\pi}{4} H M_A D_B^2 K\right) t_r = N_{TA} \exp\left(-\gamma M_A K t_a\right), \tag{55}$$

în care

γ reprezintă constanta pentru o anumită condiție de lucru,
N_{RA} — numărul de granule rămase libere (care nu au format agregate),
t_a — timpul necesar formării agregatului.

Numărul de granule care formează agregate poligranulare este

$$N_{AU} = N_{TA} - N_{RA} = N_{TA}\,[1 - \exp\,(-\gamma\, M_A k\, t_r)] = N_{TA}\lambda_A, \quad (56)$$

în care s-a notat $\lambda_A = 1 - \exp\,(-M_A k t_r)$.

Dacă se ține seama de relația (54), rezultă că numărul de granule care vor flota este

$$N_{AU} = \frac{n^2 M_A^2 \lambda_A}{N_T},$$

iar extracția de granule sub formă de agregate poligranulare

$$\varepsilon_A = \frac{n^2 M_A^2 \lambda_A}{N_T^2}. \quad (57)$$

În funcție de debitul de aer și de minereu, ε_A poate fi exprimată prin relația

$$\varepsilon_A = \left(\frac{n t_e L_A \Delta_A V_G}{V_B}\right)^2 \lambda_A. \quad (58)$$

Extracția totală de granule este

$$\varepsilon_T = \varepsilon_P + \varepsilon_A = 1 - \frac{m \cdot V_{MB}}{K_a(\Delta_A - 1)\Delta_p V_G \lambda_P t_e} + \left(\frac{n t_e L_A \Delta_A V_G}{V_B}\right)^2 \lambda_A. \quad (59)$$

Dacă se înlocuiesc valorile lui m și n, date de relațiile (9) și (10), rezultă

$$\varepsilon_T = 1 - \left[\frac{3\pi D_G \nu w_r}{g} + V_G(\delta_G - 1)\right] \frac{1}{K_a(\Delta_A - 1)\Delta_p V_G \lambda_P t_e} + \left[V_B - \frac{3\pi D_B \nu w_r}{g}\right]^2 \left(\frac{L_A \Delta_A t_e}{(\delta_G - 1) V_B}\right)^2 \lambda_A. \quad (60)$$

Dacă se ține seama că $3\pi D_G \nu v_{0G} = V_G(\delta_G - 1)g$, relația (60) poate fi scrisă sub forma

$$\varepsilon_T = 1 - \frac{(v_0 - w_r)(\delta_G - 1)}{K_a(\Delta_A - 1)\Delta_p t_e V_{0G} \lambda_p} + \left[\left(1 - \frac{18\nu w_r}{g D_B^2}\right) \frac{L_A \Delta_A t_e}{(\delta_G - 1)}\right]^2 \lambda_A. \quad (61)$$

În condițiile din practică

$$\frac{18\ w_r}{g\ D_B^2} \ll 1,$$

astfel că ε_T este aproximativ :

$$\varepsilon_T = 1 - \frac{(v_{0G} - w_r)(\delta_G - 1)}{K_a(\Delta_A - 1)\Delta_p\ t_e\ v_{0G}\lambda_p} + \left[\frac{L_A\ \Delta_A\ t_e}{(\delta_G - 1)}\right]^2 \lambda_A. \tag{62}$$

Din relația (62) rezultă

$$w_r = v_{0G}\left\{1 - \alpha\left[\frac{(1 + \varepsilon_T)}{\lambda_A} + \left(\frac{L_A\ \Delta_A\ t_e}{\delta_G - 1}\right)^2\right]\lambda_A\right\}, \tag{63}$$

în care

v_{0G} este viteza limită de cădere a granulelor minerale (cu sensul pozitiv îndreptat în jos)

$$\alpha = \frac{K_a\,(\Delta_A - 1)\Delta_p\ T_e\ \lambda_P}{(\delta_G - 1)}$$

cu condițiile restrictive :

$$|v_{0G}| > |w_r| \geqslant \frac{Q_a}{2\ Ll} \tag{64}$$

$$Ll = \frac{Q_e}{w_r}$$

și

$$w_r \geqslant \frac{H}{t_e}. \tag{65}$$

În relațiile (60), (61), (62) și (63) toți factorii, în afară de w_r, sînt cunoscuți sau pot fi determinați experimental, așa încît se poate calcula și valoarea lui w_r. Din relațiile (63), (64), (65) și (66) se pot determina cu exactitate toate dimensiunile celulelor de flotație.

Relația (60) poate servi și pentru optimizarea și controlul funcționării instalației. În acest caz, relația (60) sau (61), (62), (63) reprezintă *funcția obiectiv*, iar relațiile (64), (65), (66) și eventual (9), (10), (13 b), (18) și (50) (dacă pot fi făcute determinările experimentale necesare) *condițiile auxiliare*.

Știindu-se că toți parametrii sînt pozitivi, se poate aplica metoda multiplicatorilor lui Lagrange [7] pentru determinarea valorii maxime a lui ε_T. Această valoare maximă corespunde mulțimilor de valori ale variabilelor, care dau soluția optimă.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Taggart, *Handbook of Mineral Dessing*, J. Wiley, New York, 1948.
2. M. A. Gaudin, *Flotation*, McGraw—Hill, New York, 1957.
3. V. I. Classen, V. A. Mokrousov, *V vedenie v teorii flotații*, Metalurghizdat, Moskva, 1953.
4. D. Hanisch, *Die wirtschaftliche Anwendung der Flotation mit sehr kleinen Luftblassen zur Reinigung von Abwasser*, München, 1960.
5. L. Dobrescu, V. Dobrescu, *Epurarea apelor uzate prin flotație*, Centrul de informare și documentare hidrotehnică, București, 1971.
6. Ia. B. Zeldovici, *V teorii obrazovaniia novoi fazti. Kavitaftia*, Jur. eksperim. i teoretik fizikii, **XII**, *11*, 525 (1942).
7. O. Lange, *Decizii optime*, Edit. științifică, București, 1970.

CERCETĂRI PRIVIND FLOTAȚIA CU PURTĂTOR A MINEREURILOR FOARTE FINE

CORNELIU PANDELESCU

Sînt prezentate rezultatele experimentărilor de flotaţie cu purtător executate cu amestecuri sintetice galenă-cuarţ; galenă-calcită şi galenă-cuarţ-calcită (< 20 μm), mineralul transportor folosit fiind galena (100% < 60 μm). Rezultatele cele mai favorabile — substanţial superioare celor de la flotaţia obişnuită — au fost obţinute în cazul cînd mineralul transportor a prezentat o compoziţie granulometrică cu predominanţa fracţiunilor mai fine (70% cl. 20—40 μm). Rezultatele obţinute în cazul amestecului galenă-calcit, care s-au situat la un nivel mai scăzut, au putut fi sensibil îmbunătăţite prin realizarea floculării selective a calcitei, îndeosebi a particulelor celor mai fine.

1. INTRODUCERE

Ultraflotaţia sau flotaţia cu purtător a minereurilor foarte fine (—20 μm) constă în utilizarea fie a unui mineral auxiliar, flotabil, fie a unei fracţiuni mai grobe a mineralului de separat (măcinate în general sub 60 μm), ca mediu transportor al particulelor foarte fine ce trebuie flotate.

Astfel, prin aplicarea ultraflotaţiei s-a reuşit îndepărtarea anatasului (prezent în proporţie de circa 2%, la dimensiuni de maximum 1 μm) dintr-un caolin (90—94% < 2 μm) utilizînd ca mineral transportor calcita fin măcinată (100% < 60 μm). Adaosul în sistem, odată cu mineralul transportor (circa 135 kg/t), al unei emulsii preparate din ulei de tall (circa 1,7 kg/t), petronat neutru de calciu (circa 1,7 kg/t), amoniac lichid (circa 1,3 kg/t) şi apă, precum şi petrol lampant (circa 2,6 kg/t), a dus la flotarea unei proporţii ridicate de anatase cu calcita (86—87%) [1], [2]. Aplicarea acestui procedeu la flotaţia şlamurilor fosfatice din Florida şi Tennessee [3] utilizînd ca transportor sulful a dus la obţinerea unor rezultate diferite. Astfel, în cazul primului material, aplicarea flotaţiei cu purtător a dus la o îmbunătăţire substanţială a rezultatelor, în comparaţie cu flotaţia obişnuită, în timp ce în cazul celui de-al doilea material rezultatele obţinute au fost identice la aplicarea ambelor procedee. S-a presupus că în cazul şlamului Tennessee, care conţinea o proporţie mai ridicată de particule +0,2 μm, apatita mai grobă a acţionat ea însăşi ca un purtător pentru particulele ultrafine [3].

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 2, p. 125—133, 1973

Datele acumulate pînă în prezent asupra mecanismului de bază al acestui proces sînt reduse. Particulele fine formează un înveliş de şlam pe mineralul transportor, care aderă la bulele de aer şi este colectat în spumă. Formarea învelişului de şlam la suprafaţa mineralului transportor este determinată de forţele de atracţie van der Waals şi de sensul şi mărimea forţelor electrostatice, care la rîndul lor sînt determinate de sarcinile electrice de la suprafaţa particulelor de şlam şi a mineralului transportor, ce depind de ionii reactivilor adăugaţi [4].

Samygin ş.a. [3] consideră că, în condiţiile curentului turbulent din celula de flotaţie, viteza de adeziune a particulelor ultrafine la particulele mai grobe de mineral purtător constituie în acest proces un factor de 10^3—10^4 ori mai ridicat decît viteza de aderare între ele a particulelor ultrafine, iar particulele transportoare încărcate au o probabilitate de adeziune la bulele de aer mai ridicată decît particulele de şlam direct.

Principalele dezavantaje ale flotaţiei cu purtător sînt determinate de necesitatea unui consum relativ ridicat de reactivi (în general însă reactivi obişnuiţi de flotaţie), precum şi de faptul că în cazul cînd mineralul util este recuperat în spumă se impune, în continuare, o operaţie de separare a mineralului transportor din concentrat (prin flotaţie sau alt procedeu). Această operaţie nu mai este însă necesară atunci cînd mineralul transportor şi particulele fine din concentrat sînt fracţiuni diferite ale aceluiaşi mineral.

2. CERCETĂRI EXPERIMENTALE

Cercetările efectuate au urmărit stabilirea posibilităţilor de realizare a flotaţiei cu purtător în cazul unor minereuri foarte fine (< 20 μm) cu conţinut de sulfuri neferoase (galenă) şi gangă cuarţoasă sau carbonatică, utilizînd ca mineral transportor fracţiuni mai grobe ale mineralului de separat. S-a studiat îndeosebi influenţa compoziţiei granulometrice a mineralului transportor asupra rezultatelor ce se pot obţine. De asemenea, în scopul realizării unor indici tehnologici superiori, s-a cercetat posibilitatea combinării, în unele cazuri, a flotaţiei cu purtător cu floculareа selectivă, urmărindu-se stabilirea condiţiilor de lucru cele mai adecvate în asemenea cazuri.

Experimentările au fost efectuate cu amestecuri sintetice galenă-cuarţ; galenă-calcită şi galenă-cuarţ-calcită, proporţia de galenă fiind în fiecare caz de 10 % (în cazul amestecului tri-mineral cuarţul şi calcita au fost în părţi egale). Mineralele folosite, cu grade avansate de puritate, au fost fin măcinate în mori cu bile de laborator; prin clasare în con clasor s-a separat fracţiunea < 20 μm, care a constituit materialul pentru experimentări. Compoziţia granulometrică (determinată cu balanţa Sartorius) a celor trei materiale folosite la experimentări este dată în tabela 1.

Mineralul transportor utilizat a fost galena de granulaţie 20—60 μm; au fost folosite probe cu compoziţii granulometrice diferite, aşa cum apar în tabela 2.

Aceste compoziţii granulometrice au fost realizate prin dozarea — în proporţiile arătate — a fracţiunilor respective de material, obţinute prin clasarea succesivă în con clasor a materialului < 60 μm.

Tabela 1

Mineralul	Proporția de material, %			
	> 20 μm	20—10μm	10—5 μm	< 5 μm
galenă	—	26	24	50
cuarț	—	20	33	47
calcită	—	30	22	48

Tabela 2

Proba	Proporția de material, %			
	20—30 μm	30—40 μm	40—50 μm	50—60 μm
A	70	20	10	—
B	50	25	20	5
C	35	25	25	15
D	25	25	25	25
E	15	15	30	40

S-a utilizat o celulă de flotație de laborator cu capacitatea de 0,5 l, cu agitare mecanică și alimentare cu aer pe la partea inferioară.

La stabilirea condițiilor de lucru în care au fost executate experimentările s-au luat în considerare condițiile determinate ca optime în cadrul unor cercetări anterioare [5], [6], cînd s-a lucrat cu materiale asemănătoare.

Astfel, turația rotorului a fost de 1900 rot/min; debitul de aer: 2,5 dm^3/dm^3, min; conținut de solid în tulbureală: 22% [1]. Regimul de reactivi determinat ca optim a fost:

— silicat de sodiu: 2000 g/t;
— colector: izoamilxantat: 400—600 g/t;
— flotanol F: 5 g/t;
— timp condiționare: 18 min;
— timp flotație: 3—10 min;
— pH: 6,5—7

Menționăm că atît consumul de colector cît și timpul de flotație — optimi — au variat de la caz la caz.

Privitor la cantitatea de mineral transportor necesară, Grounds [2] apreciază că această cantitate — care în mod obișnuit se determină experimental pentru fiecare caz în parte — variază, la separările unde produsul spumos reprezintă 20—30% din alimentare, între circa 225 și 675 kg/t de material solid din alimentare.

La cercetările efectuate, pentru determinarea cantității optime de mineral transportor — care s-a adăugat în tulbureala de flotație înainte de condiționarea cu reactivi — și ținînd seama de conținutul de mineral util fin de separat, adaosurile au variat între 150 și 500 kg/t de material solid din alimentare; la toate experimentările efectuate s-a avut în vedere menținerea conținutului inițial de solid în tulbureală la 22%; în acest scop condiționarea tulburelii s-a executat într-un vas separat, din care apoi s-a trecut în celula de flotație 500 cm^3.

Rezultatele obținute la experimentările efectuate cu amestec galenă-cuarț sînt prezentate în tabela 3.

Tabela 3

Proba de mineral transportor	Cantitatea de mineral transportor, kg/t	Produse	Extracţia în greutate, %	Conţinut de metal, %	Extracţia de metal, %	Consum colector, g/t	Timp flotaţie, min
1	2	3	4	5	6	7	8
	—	Concentrat	17,4	30,75	66,0	400	10
		Steril	82,6	3,33	34,0		
		Alimentare	100,0	8,10	100,0		
	—	Concentrat	9,2	47,50	56,0	400	3
		Steril	90,8	3,83	44,0		
		Alimentare	100,0	7,81	100,0		
A	150	Concentrat	24,2	66,70	90,0	475	3
		Steril	75,8	2,37	10,0		
		Alimentare	100,0	17,90	100,0		
	250	Concentrat	30,5	72,30	94,6	550	3
		Steril	69,5	1,68	5,4		
		Alimentare	100,0	23,20	100,0		
	350	Concentrat	34,8	74,01	95,0	600	3
		Steril	65,2	2,08	5,0		
		Alimentare	100,0	27,12	100,0		
	250	Concentrat	32,8	69,10	96,5	550	4
		Steril	67,2	1,22	3,5		
		Alimentare	100,0	23,45	100,0		
	250	Concentrat	36,2	62,67	98,1	550	5
		Steril	63,8	0,70	1,9		
		Alimentare	100,0	23,10	100,0		
B	150	Concentrat	25,1	64,60	91,8	475	3
		Steril	74,9	2,16	9,2		
		Alimentare	100,0	17,62	100,0		
	250	Concentrat	31,7	73,10	95,75	550	3
		Steril	68,3	1,49	4,25		
		Alimentare	100,0	24,20	100,00		
	350	Concentrat	36,5	69,50	96,86	600	3
		Steril	63,5	1,30	3,14		
		Alimentare	100,0	26,22	100,00		
	250	Concentrat	34,7	65,65	97,59	550	4
		Steril	65,3	0,86	2,41		
		Alimentare	100,0	23,35	100,00		
	250	Concentrat	37,1	60,80	98,60	550	5
		Steril	62,9	0,51	1,40		
		Alimentare	100,0	22,87	100,00		
C	150	Concentrat	23,15	66,11	88,40	475	3
		Steril	76,85	2,61	11,60		
		Alimentare	100,00	17,30	100,00		
	250	Concentrat	30,75	69,43	93,70	550	3
		Steril	69,25	2,11	6,40		
		Alimentare	100,00	22,80	100,00		
	350	Concentrat	37,10	69,76	96,20	600	3
		Steril	62,90	1,62	3,80		
		Alimentare	100,00	26,85	100,00		

Tabela 3 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8
C	250	Concentrat	34,00	65,10	95,13	550	4
		Steril	66,00	1,72	4,87		
		Alimentare	100,00	23,26	100,00		
	250	Concentrat	37,00	60,50	97,07	550	5
		Steril	63,00	1,07	2,93		
		Alimentare	100,00	23,05	100,00		
	250	Concentrat	39,50	58,85	97,76	550	6
		Steril	60,50	0,88	2,24		
		Alimentare	100,00	23,76	100,00		
	350	Concentrat	40,20	65,40	97,45	600	4
		Steril	59,80	1,18	2,55		
		Alimentare	100,00	27,66	100,00		
D	150	Concentrat	23,00	63,26	86,50	450	3
		Steril	77,00	2,96	13,50		
		Alimentare	100,00	16,82	100,00		
	250	Concentrat	32,10	68,92	92,75	500	3
		Steril	67,90	2,47	7,25		
		Alimentare	100,00	23,85	100,00		
	350	Concentrat	36,20	68,26	95,37	550	3
		Steril	63,80	1,88	4,63		
		Alimentare	100,00	25,87	100,00		
	500	Concentrat	43,75	73,85	97,62	600	3
		Steril	56,25	1,40	2,38		
		Alimentare	100,00	33,10	100,00		
	250	Concentrat	35,50	58,50	93,65	500	4
		Steril	64,50	2,18	6,35		
		Alimentare	100,00	22,15	100,00		
	250	Concentrat	37,20	59,90	95,28	500	5
		Steril	62,80	1,75	4,72		
		Alimentare	100,00	23,35	100,00		
	350	Concentrat	38,75	66,34	96,33	550	4
		Steril	61,25	1,60	3,67		
		Alimentare	100,00	26,71	100,00		
	350	Concentrat	40,00	63,30	97,00	550	5
		Steril	60,00	1,31	3,00		
		Alimentare	100,00	26,12	100,00		
	500	Concentrat	44,60	72,00	98,27	600	4
		Steril	55,40	1,02	1,73		
		Alimentare	100,00	32,64	100,00		
E	150	Concentrat	25,00	59,40	86,75	450	3
		Steril	75,00	3,02	13,25		
		Alimentare	100,00	17,10	100,00		
	250	Concentrat	31,50	68,10	91,90	500	3
		Steril	68,50	2,76	8,10		
		Alimentare	100,00	23,32	100,00		
	350	Concentrat	35,10	67,78	94,55	550	3
		Steril	64,90	2,11	5,45		
		Alimentare	100,00	25,16	100,00		
	500	Concentrat	43,20	75,18	97,44	600	3
		Steril	56,80	1,50	2,56		
		Alimentare	100,00	33,28	100,00		

Tabela 3 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8
E	250	Concentrat	33,85	62,00	92,70	500	4
		Steril	66,15	2,51	7,30		
		Alimentare	100,00	22,68	100,00		
	250	Concentrat	38,10	55,10	94,8	500	6
		Steril	61,90	1,86	5,2		
		Alimentare	100,00	22,12	100,00		
	350	Concentrat	39,00	65,86	96,09	550	5
		Steril	61,00	1,71	3,91		
		Alimentare	100,00	26,73	100,00		
	500	Concentrat	45,00	69,97	97,95	600	5
		Steril	55,00	1,20	2,05		
		Alimentare	100,00	32,11	100,00		

Se constată că aplicarea flotației cu purtător duce la obținerea de rezultate substanțial superioare celor obținute la flotația obișnuită, timpul de flotație fiind mult redus, iar consumul de colector necesar trebuind să fie majorat, de la caz la caz, cu 25—50 %.

Adaosul minim de mineral transportor, care s-a arătat ca optim, a fost de 250 kg/t de material solid din alimentare. În aceste condiții, rezultatele cele mai favorabile au fost obținute în cazul cînd mineralul transportor a prezentat o compoziție granulometrică cu predominanța fracțiunilor mai fine, între 20—40 μm (tabela 2, proba B); odată cu scăderea proporției de material fin (20—40 μm) în favoarea celei de material mai grob (40—60 μm) în compoziția granulometrică a mineralului transportor, au mai putut fi obținute rezultate asemănătoare și uneori superioare celor anterioare — în ceea ce privește însă extracția de metal, calitatea concentratelor fiind mai slabă — numai prin creșterea timpului de flotație.

În cazul utilizării de mineral transportor cu granulometrii mai grobe (predominînd fracțiunile 40—60 μm), pentru obținerea unor rezultate comparabile cu cele optime menționate au fost necesare adaosuri mai mari de transportor, consumul de colector fiind de asemenea mai ridicat.

Rezultă deci că compoziția granulometrică a mineralului transportor poate influența favorabil rezultatele flotației cu purtător. În cazul cercetat, cu materialul supus flotației avînd finețea de 100 % $<$ 20 μm (circa 50 % $<$ 5 μm), rezultatele cele mai bune au fost obținute cînd mineralul transportor a avut o granulometrie de 100 % $<$ 60 μm, însă cu predominanța fracțiunilor fine (75 % $<$ 40 μm; 50 % $<$ 30 μm); în acest fel, particulele mineralului transportor asigură o suprafață suficient de mare pentru aderarea particulelor de material fin de flotat.

În continuare, ținînd seama de rezultatele precedente, au fost efectuate experimentări cu amestecuri galenă-calcit și respectiv galenă-cuarț-calcit, cu un adaos de mineral transportor de 250—350 kg/t de material solid din alimentare, avînd compoziția granulometrică stabilită anterior ca optimă (proba B, tabela 2).

Rezultatele obținute sînt arătate în tabelele 4 (pentru amestecul galenă-calcit) și, respectiv, 5 (pentru amestecul galenă-cuarț-calcit).

Se constată și în aceste cazuri că prin aplicarea flotației cu purtător se obțin rezultate net superioare celor obținute prin flotație obișnuită,

Tabela 4

Proba de mineral transportor	Cantitatea de mineral transportor, kg/t	Produse	Extracţia în greutate, %	Conţinut de metal, %	Extracţia de metal, %	Consum colector, g/t	Timp flotaţie, min
—	—	Concentrat	18,8	26,23	63,25	400	10
		Steril	81,2	3,57	36,75		
		Alimentare	100,0	7,90	100,00		
	—	Concentrat	10,75	42,20	55,00	400	3
		Steril	89,25	4,16	45,00		
		Alimentare	100,00	8,26	100,00		
B	250	Concentrat	35,80	57,62	88,75	550	3
		Steril	64,20	4,07	11,25		
		Alimentare	100,00	23,21	100,00		
	250	Concentrat	30,20	64,76	80,30	550	2
		Steril	69,80	6,87	19,70		
		Alimentare	100,00	24,36	100,00		
	250	Concentrat	39,10	55,30	90,50	550	4
		Steril	60,90	3,73	9,50		
		Alimentare	100,00	23,86	100,00		
	350	Concentrat	38,10	64,90	92,59	600	3
		Steril	61,90	3,20	7,41		
		Alimentare	100,00	26,70	100,00		

Tabela 5

Proba de mineral transportor	Cantitatea de mineral transportor, kg/t	Produse	Extracţia în greutate, %	Conţinut de metal, %	Extracţia de metal %	Consum colector, g/t	Timp flotaţie, min
—	—	Concentrat	18,00	27,40	63,20	400	10
		Steril	82,00	3,50	36,80		
		Alimentare	100,00	7,80	100,00		
	—	Concentrat	9,50	46,00	55,30	400	3
		Steril	90,50	3,90	44,70		
		Alimentare	100,00	7,90	100,00		
B	250	Concentrat	33,10	67,97	92,75	550	3
		Steril	66,90	2,63	7,25		
		Alimentare	100,00	24,25	100,00		
	250	Concentrat	29,30	72,70	88,50	550	2
		Steril	70,70	3,92	11,50		
		Alimentare	100,00	24,10	100,00		
	250	Concentrat	36,85	58,90	94,84	550	4
		Steril	63,15	1,87	5,16		
		Alimentare	100,00	22,86	100,00		
	350	Concentrat	37,15	70,30	96,31	600	3
		Steril	62,85	1,59	3,69		
		Alimentare	100,00	27,10	100,00		

observîndu-se însă că îndeosebi în cazul amestecului galenă-calcit rezultatele nu sînt la nivelul celor obținute la experimentările cu amestec galenă-cuarț, atît calitatea concentratelor, cît și extracțiile de metal situîndu-se la un nivel mai scăzut ; aceasta se datorește, probabil — așa cum s-a văzut în cadrul unor cercetări anterioare [7] —, tendinței de coagulare reciprocă a particulelor fine de galenă și calcită, care nu a putut fi complet împiedicată prin adaosul de silicat de sodiu folosit. În scopul îmbunătățirii acestor rezultate, s-a încercat posibilitatea realizării, cel puțin parțial, a unei floculări selective a particulelor de calcit, îndeosebi a celor foarte fine, care să nu mai impurifice, la flotație, concentratul de galenă.

În cadrul cercetărilor anterioare privind flocularea selectivă a minereurilor foarte fine [7], s a arătat că utilizarea unui polimer anionic (Separan—AP30) duce la flocularea calcitei, în bune condiții, îndeosebi la pH alcalin. De asemenea, privitor la galenă, s-a arătat că în prezența Na_2S — în concentrații suficiente ($> 10^{-3}$ M/l) pentru a produce o suspensie stabilă — acțiunea floculanților anionici este complet anihilată față de acest mineral. (Menționăm că — așa cum s-a arătat — la concentrații mici de Na_2S ($< 10^{-3}$ M/l) se produce coagularea particulelor de galenă, care este accelerată prin adaos de floculant anionic.)

Luînd în considerare cele de mai sus, au fost executate experimentări de flotație cu purtător, cu amestec galenă-calcit, în condițiile de lucru arătate mai înainte; în plus, s-a adăugat în tulbureala de flotație Na_2S (0,3 kg/t de alimentare) și polimer anionic, Separan—AP30 (0,025 kg/t de alimentare). Adaosul de mineral transportor (proba B, tabela 2) a fost de 250 kg/t.

În timp ce Na_2S a fost adăugată în vasul de condiționare a tulburelii înainte de flotație, privitor la locul de adăugare a polimerului anionic s-a ținut seama de rolul important pe care îl joacă atît durata, cît și intensitatea agitării, știut fiind că o agitare puternică și prea îndelungată influențează nefavorabil formarea flocoanelor. Ca urmare, polimerul a fost adăugat în celula de flotație (sub forma unui jet fin de soluție 0,01 %) în condițiile unei agitări slabe care a durat 2 min; s-a trecut apoi la flotație, agitarea fiind cea adecvată acesteia. Rezultatele obținute la durate de flotație, care au variat între 1'30'' și 3', sînt arătate în tabela 6.

Tabela 6

Proba de mineral transportor	Cantitatea de mineral transportor, kg/t	Produse	Extracția în greutate, %	Conținut de metal, %	Extracția de metal, %	Consum colector, g/t	Timp flotație, min
B	250	Concentrat	29,0	69,75	85,6	550	1'30''
		Steril	71,0	4,80	14,4		
		Alimentare	100,00	23,61	100,00		
	250	Concentrat	30,8	67,70	89,60	550	2
		Steril	69,2	3,50	10,40		
		Alimentare	100,0	23,25	100,00		
	250	Concentrat	33,0	68,85	94,40	550	3
		Steril	67,0	2,10	5,60		
		Alimentare	100,0	24,10	100,00		

Se vede că în condițiile aplicate se obțin rezultate sensibil superioare celor precedente; prezența floculantului anionic utilizat nu a influențat defavorabil procesul flotației.

Observăm că, cu creșterea timpului de flotație de la 1'30'' la 3', scad sensibil pierderile de galenă în steril; aceasta datorită, probabil, în parte, și faptului că prelungirea duratei agitării duce la ruperea unor flocoane de calcită și liberarea particulelor de galenă antrenate în acestea, care pot fi astfel flotate.

Rezultă deci că în unele cazuri se poate obține o îmbunătățire a rezultatelor flotației cu purtător, prin realizarea — în condiții determinate experimental — a floculării, cel puțin parțiale, a componenților neutili (îndeosebi a particulelor de finețe înaintată).

BIBLIOGRAFIE

1. E. W. Greene, J. B. Duke, *Selective froth flotation of ultrafine minerals of slimes*, SME Transactions, **223** (1962).
2. A. Grounds, *Fine-particle treatment by ultraflotation*, Mine and Quarry Engineering, March 1964.
3. D. N. Collins, A. D. Read, *The treatment of slimes*, Minerals Science and Engineering, April 1971.
4. T. P. Meloy, *The treatment of fine particles during flotation*, Froth Flotation, 50th Anniversary Volume, AIMME, Inc., New York, 1962.
5. I. Huber Panu, C. Pandelescu, *Contribuții la studiul flotației minereurilor foarte fin măcinate*, St. cerc. metalurg., **VII**, *2* (1962).
6. I. Huber Panu, C. Pandelescu, A. Protopopescu, *Influența aerației asupra flotației minereurilor foarte fin măcinate*, St. cerc. metalurg., **VIII**, *3* (1963).
7. C. Pandelescu, *Cercetări privind determinarea posibilităților de floculare selectivă a minereurilor foarte fine*, St. cerc. metalurg., **16**, *2* (1971).

CONSIDERAȚII PRIVIND VALORIFICAREA ELEMENTELOR UTILE DIN SUBPRODUSELE DE LA FABRICAREA ALUMINEI

FL. OPREA, MOISE IENCIU și NICOLAE PANAIT

Prin cercetările experimentale efectuate s-a determinat posibilitatea de valorificare a elementelor utile din șlamul roșu rezultat ca subprodus în procesul tehnologic Bayer.

S-au stabilit condițiile și parametrii de lucru necesari pentru o prelucrare electrotermică a șlamului roșu, prin topire reducătoare, cu obținerea unei zguri aluminoase și a unei fonte vanadifere.

Zgura, formată pe bază de aluminați de calciu, se poate prelucra pe linia unei tehnologii de obținere a aluminei, care poate fi utilizată și în procesul de electroliză, iar fonta poate fi utilizată ca atare sau condusă spre obținerea unui oțel de calitate.

1. INTRODUCERE

Dezvoltarea rapidă a economiei naționale necesită o creștere rapidă a producției de metale feroase și neferoase, precum și a materialelor de construcție. Astfel, pe lîngă utilizarea materiilor prime clasice, precum și a noilor tipuri de materii prime, o mare importanță se acordă și problemei prelucrării complexe a deșeurilor și subproduselor rezultate în uzinele metalurgice. În ultima vreme, pentru prelucrarea nefelinelor și argilelor în vederea obținerii aluminei, s-au elaborat scheme tehnologice de prelucrare fără apariția deșeurilor.

În procesul alcalin Bayer de prelucrare a bauxitelor (care sînt în prezent materia primă de bază pentru obținerea aluminei) rezultă în cantități mari un deșeu sau reziduu denumit nămol sau șlam roșu. Acesta este de natură feroasă, cu un procent ridicat de umiditate și conținînd în cantități relativ mari o serie de elemente utile ca : aluminiu, vanadiu, titan, galiu etc.

Particularitățile de ordin fizico-chimic pe care le prezintă aceste deșeuri au grevat în mod însemnat asupra posibilităților de prelucrare ulterioară a acestora. În ceea ce privește starea lor fizică, nămolurile roșii constituie o masă fin dispersată, umedă și tasată, avînd aproxi-

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 2, p. 135—145, 1973

mativ următoarea compoziţie chimică (%): $Fe_{tot} = 27,82$; $FeO = 1,76$; $Al_2O_3 = 20,6$; $TiO_2 = 4,87$; $CaO = 9,41$; $MgO = 0,36$; $MnO = 0,15$; $Na_2O = 5,26$; $C = 1,30$; $S = 0,15$; $P = 0,11$; $Cu = 0,55$; Pb — urme; $Zn = 0,04$; $As = 0,055$; $V_2O_5 = 0,17$; $SiO_2 = 8,2$.

Se constată că nămolul roşu de la Uzina de alumină Oradea conţine în proporţie foarte mică elemente nocive pentru fontă sau oţel, astfel încît calitatea metalului elaborat nu este înrăutăţită datorită acestor elemente.

Compoziţia mineralogică determinată la microscop şi prin analize cu raze X indică existenţa următoarelor minerale (%):

hematit (Fe_2O_3) = 40—45; diaspor (AlOOH) = 20;
cuarţ (SiO_2) = 5—10; calcit ($CaCO_3$) = 10—20;
rutil (TiO_2) = 5; clorit (silicat Fe—Mg) = sub 1;
minerale argiloase (silicaţi de aluminiu) = sub 5.

Datorită, pe de o parte, conţinutului de elemente utile ce se impun spre valorificare, iar pe de altă parte faptului că aceste nămoluri roşii se acumulează continuu în uzinele de alumină, se impune cu o mare acuitate găsirea unui procedeu economic rentabil de prelucrare complexă a acestora [1], [2], [9].

Principial se poate arăta că un asemenea material feros cu conţinut de alte metale utile se poate prelucra complex, obţinîndu-se o fontă, o zgură aluminoasă şi un şlam belitic utilizat în industria cimentului. În acest caz, s-ar putea îmbunătăţi în mod substanţial preţul de cost şi eficacitatea economică a prelucrării bauxitelor prin tehnologia Bayer [3], [4], [7]. Pentru ţara noastră, prelucrarea complexă a nămolului roşu în vederea valorificării totale a componenţilor utili prezintă un interes major în economia naţională.

Compoziţia chimică a unor şlamuri roşii pentru aceleaşi tehnologii de prelucrare a bauxitelor este dată în tabela 1.

Tabela 1

Compoziţia chimică comparativă a unor şlamuri roşii de la fabricarea aluminei

Şlam roşu	Compoziţia chimică, %									
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	CaO	Na_2O	P_2O_5	V_2O_5	S	Altele
R.S.R.	13—14	51—52	8—9	5—6	10—11	4—5	—	—	—	5—6
Severo-Ural (U.R.S.S.)	13—15	Fe 31—34	8—11	4—4,5	9—11	2—4	1,0—1,2	0,1—0,15	0,6—1,2	—
Taşkent (U.R.S.S.)	13—15	Fe 31,3—32	8—10	—	9—10	2—4	1—1,3	0,15	—	—
YA 3 a (U.R.S.S.)	11—14	Fe 35	5—7	3—4	5—12	2—3	0,8—1	—	—	—
Almasfűzito (Ungaria)	14	36	6	3	15	5	0,2	—	0,5	—
Turgai (U.R.S.S.)	22,37	29,54	19,5	4,96	1,44	10,77	—	—	—	—

Din tabela 1 se poate remarca faptul că, în cea mai mare parte, compoziţia chimică a şlamului din Oradea este asemănătoare cu a şlamului de la alte uzine din străinătate, ce prelucrează materii prime similare.

2. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBŢINEREA FONTEI ŞI ZGURII ALUMINOASE PRIN TOPIREA REDUCĂTOARE

a. *Materii prime.* În vederea executării părţii experimentale pe fază de laborator, s-a utilizat procedeul de topire reducătoare statică cu obţinerea a două faze lichide, fonta şi zgura aluminoasă, care se separă pe baza greutăţii lor specifice. Materia primă folosită a constituit-o nămolul roşu, iar ca materiale auxiliare s-au utilizat un calcar de calitate superioară şi cocs de turnătorie. Compoziţia chimică a materialelor iniţiale introduse în proces este dată în tabela 2.

Tabela 2

Compoziţia chimică a materialelor iniţiale

Materiale iniţiale	Compoziţia chimică, %												
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	CaO	Na_2O	C_{fix}	S	P_2O_5	Al-tele	MgO	P C	Cenuşi
Nămol roşu	13,64	51,14	8,57	5,60	10,40	4,8	—	—	—	5,85	—	—	—
Calcar	0,08	0,12	2,10	—	55,3	—	—	—	—	—	0,015	41,35	—
Cocs	—	—	—	—	—	—	80,0	—	—	—	—	2,1	17,9

Calcarul şi cocsul au fost supuse unei operaţii prealabile de măcinare, urmînd ca omogenizarea să se facă pentru toată încărcătura odată. Experienţele de laborator privind procedeul de topire reducătoare au fost eşalonate pe două direcţii legate de posibilitatea de obţinere şi prelucrare a produselor finite care se obţin : fonta şi zgura. Iniţial s-a urmărit posibilitatea trecerii cît mai complete a fierului din nămolul roşu în fontă, precum şi obţinerea unei zguri aluminoase autofriabile uşor de prelucrat.

Cocsul necesar pentru reducerea unor combinaţii chimice din încărcătură s-a calculat pentru o fontă de afinare cu următoarea compoziţie chimică : C = 3,95 %; Si = 0,95 %; S = 0,015 %; P = 0,2 %, adoptîndu-se un randament de trecere a fierului în fontă de $\eta_{Fe} = 99{,}5\ \%$.

Pentru stabilirea consumului de cocs necesar la topirea reducătoare în vederea obţinerii unui kg de fontă, se determină iniţial cantitatea de carbon necesară, conform relaţiei

$$C_K = [C] + \Sigma C_{r.dir.}$$

unde

C este carbonul din fontă;

$C_{r.dir.}$ — carbonul necesar reducerii directe a oxizilor de fier din nămolul roşu;

$\Sigma\ C_{r.dir.} = C_{r.dir.Fe} + C_{r.dir.Si} + C_{r.dir.P}$.

Dozarea calciului s-a făcut astfel încît să existe posibilitatea obţinerii în zgură a aluminaţilor de calciu de forma x $CaO.y\ Al_2O_3$ solubili şi a legării silicei ca silicat bicalcic — 2 $CaO.SiO_2$. În acest scop au fost utilizate următoarele rapoarte molare:

$CaO : Al_2O_3 = 0{,}85 - 1{,}85$; $CaO : TiO_2 = 1{,}0$; $CaO : SiO_2 = 2$,

toate experienţele executate încadrîndu-se între limitele rapoartelor molare arătate, iar bazicitatea zgurii ($CaO/Al_2O_3 + SiO_2$) variind între 2 şi 3. Acest lucru este posibil datorită regimului de temperatură ridicată la care s-au făcut experimentările, fiind ştiut faptul că adaosul de calcar în şarjă contribuie substanţial la creşterea temperaturii de topire a nămolului roşu.

În experienţele efectuate s-a lucrat cu 40 g cocs de turnătorie la 100 g de nămol roşu.

Prin urmare, pentru a se obţine o zgură autofriabilă, care să permită recuperarea aluminei şi obţinerea unei fonte utilizabile în domeniul siderurgic, procesul de topire reducătoare trebuie să se desfăşoare în următoarele condiţii: temperatura de topire cuprinsă între 1450 şi 1600°C, durata de menţinere 30′ la această temperatură, adaos de cocs de 40% din greutatea nămolului roşu prelucrat, raportul molar CaO/Al_2O_3 cuprins între 0,8—1,8, care să conducă la zguri cu o bazicitate de aproximativ 3.

b. *Instalaţia şi metodica de lucru.* Experienţele de topire reducătoare statică a şarjei s-au efectuat într-un cuptor cu bare de silită, în interiorul căruia s-au putut introduce simultan 3—4 probe, iar temperatura de aproximativ 1600°C a fost măsurată cu un pirometru optic. Avantajul acestui cuptor este acela că permite o reglare fină a temperaturii şi o reproducere uşoară a condiţiilor de experimentare (ca dezavantaj pentru noi l-a constituit consumul exagerat de bare de silită).

Regimul liniştit de topire duce la posibilitatea eliminării în anumite locuri a încălzirii topiturii, precum şi a deplasării fazei metalice şi zgurii, în acest mod scăzînd puternic contactul superficial dintre ele. Şarja s-a încărcat într-un creuzet de grafit în cuptor şi s-a ridicat încet temperatura cuptorului în intervalul 1400—1600°C, la care s-a menţinut 30 min. În plus s-a studiat şi variaţia randamentelor de trecere a aluminei în zgură în funcţie de viteza de răcire, adică viteza cu care s-a răcit şarja de la temperatura de lucru pînă la temperatura de ~400°C, cînd s-a scos creuzetul din cuptor. Perioada de atingere a temperaturii de lucru în domeniul amintit a fost cuprinsă între 4 şi 8 ore (în funcţie şi de starea tehnică a barelor de silită), iar perioada de răcire între 2 şi 4,5 ore.

Prin răcirea la temperatura camerei, conţinutul creuzetului s-a separat foarte rapid în cele două faze care ne interesează: fonta solidă pe fundul creuzetului, iar zgura s-a autodezagregat, obţinîndu-se o pulbere. Raportul cantitativ între zgură şi fontă s-a menţinut pentru majoritatea experienţelor între 0,45—0,55. În continuare, zgura a fost trecută pe sită şi apoi, după separarea fracţiilor pînă la 0,063 mm, s-a trecut la leşierea sodică dublă prin metoda standard aplicată la sinterele de aluminaţi de calciu [11]. Compoziţia soluţiei iniţiale pentru leşierea primară a fost aleasă astfel ca numărul de sodă (numărul molilor de Na_2O_C din soluţie corespunzător pentru un mol de CO legat cu zgura de aluminat de calciu) să fie de 1,5, iar conţinutul de Na_2O_K să fie corespunzător la

0,5 moli pe molul de Al_2O_3 din zgură. Raportul L : S a fost asigurat de concentrația soluției de aluminat la temperatura de 70± 0,5°C și durata de 40 minute. La calculul randamentului de trecere a Al_2O_3 din zgură în soluție s-a admis că volumul soluției nu se modifică în procesul de leșiere. S-a observat că greutatea șlamului după leșiere aproape coincide cu greutatea zgurii supuse inițial procesului de solubilizare. Separarea soluției de șlam s-a făcut prin filtrare pe o pîlnie Büchner, urmată de 3 spălări ale șlamului direct pe filtru cu apă fierbinte, la un raport L : S de 3 : 1. Șlamul obținut s-a supus treptei a doua de leșiere, care s-a efectuat la același raport L : S ca și prima, iar soluția utilizată a fost tot soluție inițială, care a fost diluată cu o cantitate dublă de apă. Toate soluțiile și apele de spălare au fost adunate împreună într-un vas de sticlă și soluția obținută a fost supusă analizei chimice, interesînd în special concentrația în Al_2O_3.

Toate solubilizările zgurilor au fost efectuate într-un vas de sticlă cu trei orificii, prevăzut cu un agitator electric, iar temperatura a fost urmărită cu ajutorul unui termometru de contact.

3. REZULTATELE EXPERIMENTALE ȘI INTERPRETAREA LOR

Cercetările experimentale au urmărit în mod direct cum au influențat parametrii de bază ai procesului de topire reducătoare (cu obținerea fontei și a unei zguri aluminoase) extracția aluminei din zgurile autofriabile.

În vederea determinării condițiilor optime de extragere a aluminei din zgurile aluminoase autofriabile au fost studiați următorii parametri:

- raportul molar CaO/Al_2O_3 din zgură (la rapoarte molare constante $CaO/TiO_2 = 1$; $CaO/SiO_2 = 2$);
- temperatura de menținere;
- viteza de răcire;
- temperatura de topire.

Astfel, la variația raportului molar CaO/Al_2O_3 între 0,85 și 1,85 (realizat prin dozarea corespunzătoare a calcarului în șarja de la topire), s-au obținut rezultatele concretizate în tabelele 3 și 4 și în diagramele din figurile 1, 2, 3.

Toate aceste încercări au fost efectuate pe șarje de nămol roșu, calcar și cocs, produsele topirii fiind menținute după trecerea perioadei de topire la ~1250—1300°C, timp de 3 ore, după care a urmat o răcire lentă cu 3°C/minut, pînă la temperatura de ~400°C. La această temperatură, creuzetul s-a scos din cuptor și, după terminarea procesului, zgura s-a autosfărîmat și s-a separat de fontă. În continuare, zgurile s-au trecut pe site cu dimensiunile de la 0,125 la 0,063 mm, separînd fracțiile pînă la 0,063 mm și îndepărtîndu-le. Fracția rămasă a fost supusă procesului de solubilizare după metoda descrisă anterior.

Din cercetarea rezultatelor trecute în tabela 3, se observă o abatere a raportului molar CaO/Al_2O_3 de la cel calculat pentru toate experiențele, dar care nu a depășit 3%, fapt ce indică obținerea unor fonte cu compoziție constantă și a unor zguri cu faze disperse.

Tabela 3

Influenţa raportului molar CaO/Al_2O_3 asupra randamentului de extracţie a Al_2O_3

Nr. exp.	Temp. de lucru, °C	Raport CaO/Al_2O_3 (zgură)		η Al_2O_3 de extragere din zgură
		teoretic	real	
1		0,85	0,8	39,2 (36,17)
2		1,0	0,97	44,2 (46,24)
3	1450	1,2	1,17	47,2 (54,81)
4		1,4	1,39	68,5 (60,141)
5		1,6	1,62	61,3 (61,11)
6		1,85	1,81	56,5 (58,37)
7	1525	0,85	0,83	55,4 (53,83)
8		1,0	1,05	60,2 (63,34)
9		1,2	1,21	66,3 (67,86)
10		1,4	1,46	75,2 (70,87)
11		1,6	1,7	71,4 (69,12)
12		1,85	1,82	63,1 (66,54)
13		0,85	0,88	62,5 (59,43)
14	~1600	1,0	1,1	69,8 (74,28)
15		1,2	1,19	76,2 (78,60)
16		1,4	1,48	88,8 (85,56)
17		1,6	1,58	89,1 (85,5)
18		1,65	1,79	78,3 (81,28)

Tabela 4

Compoziţia zgurii şi fontei pentru experienţele cu η Al_2O_3 optime la temperaturile de lucru

Nr. crt.	Temp. °C	ηAl_2O_3 (%)	CaO/Al_2O_3 (%)	Compoziţia chimică								Modul de SiO_2 al zgurii
				Al_2O_3	CaO	SiO_2	TiO_2	C	Si	P	S	
1	1450	68,5	1,39	27,3	39,72	8,84	3,42	4,02	1,81	0,03	0,02	3,08
2	1525	75,2	1,46	28,8	45,13	10,12	4,51	4,1	0,98	0,03	0,021	2,24
3	1600	89,1	1,58	29,5	44,7	9,16	2,88	4,0	1,02	0,027	0,038	3,22

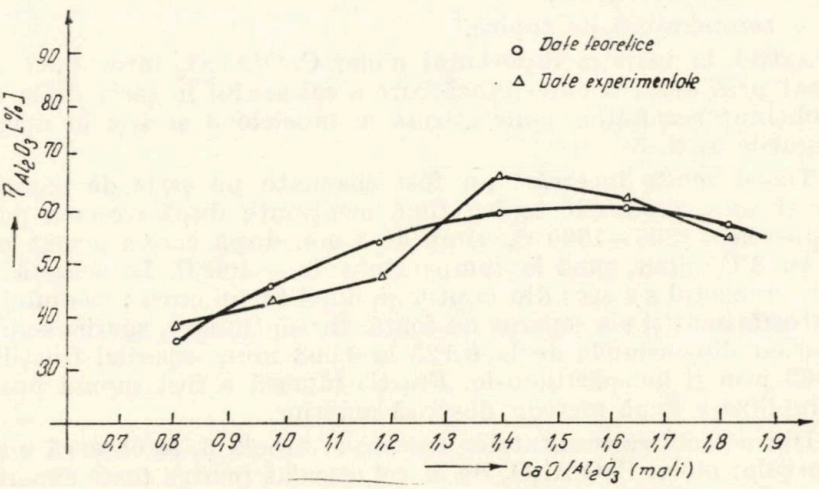


Fig. 1. — Influenţa variaţiei raportului molar CaO/Al_2O_3 asupra extracţiei aluminei din zgură la temperatura de 1450°C.

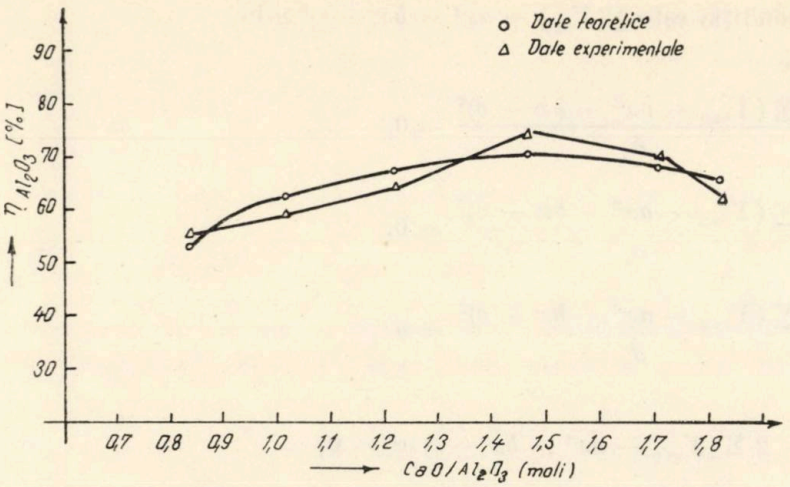


Fig. 2. — Influenţa variaţiei raportului molar CaO/Al_2O_3 asupra extracţiei aluminei din zgură la temperatura de 1525°C.

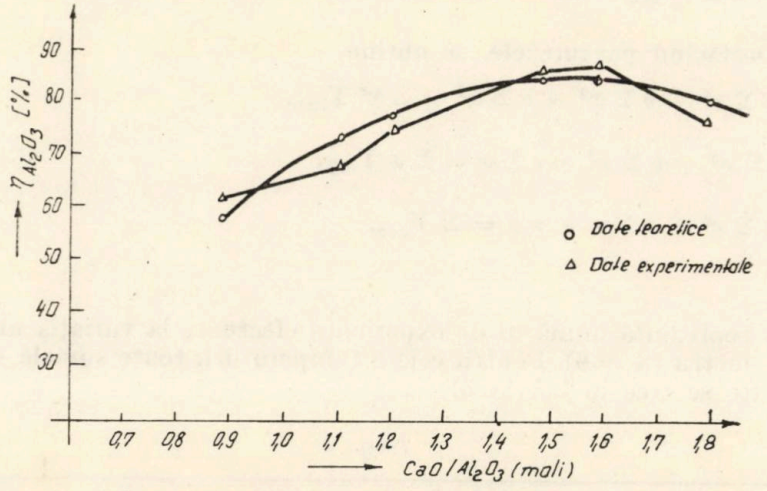


Fig. 3. — Influenţa variaţiei raportului molar CaO/Al_2O_3 asupra extracţiei aluminei din zgură la temperatura de 1600°C.

Interpretarea statistică-matematică a rezultatelor obţinute compară variaţia practică şi teoretică a randamentului de extragere a aluminei din zguri, funcţie de raportul molar CaO/Al_2O_3. Astfel, după modul de variaţie a randamentului presupunem următoarea dependenţă [12]:

$$Y = ax^2 + bx + c, \tag{1}$$

unde

Y — este chiar randamentul de extragere a Al_2O_3,
x — raportul molar real CaO/Al_2O_3.

Condiţia este $\Sigma(Y_{exp} - ax^2 - bx - c)^2$ min, (2)

de unde

$$\frac{\partial \Sigma (Y_{exp} - ax^2 - bx - c)^2}{\partial_a} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \Sigma (Y_{exp} - ax^2 - bx - c)^2}{\partial_b} = 0, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \Sigma (Y_{exp} - ax^2 - bx - c)^2}{\partial_c} = 0 \quad (5)$$

sau

$$-2\,\Sigma\,(Y_{exp} - ax^2 - bx - c)\,x^2 = 0, \quad (6)$$

$$-2\,\Sigma\,(Y_{exp} - ax^2 - bx - c)\,x = 0, \quad (7)$$

$$-2\,\Sigma\,(Y_{exp} - ax^2 - bx - c) = 0. \quad (8)$$

Desfăcînd parantezele, se obţine

$$a\,\Sigma\,x^4 + b\,\Sigma\,x^3 + c\,\Sigma\,x^2 = \Sigma\,x^2\,Y_{exp}, \quad (9)$$

$$a\Sigma\,x^3 + b\,\Sigma\,x^2 + c\,\Sigma\,x = \Sigma\,x\,Y_{exp}, \quad (10)$$

$$a\,\Sigma\,x^2 + b\,\Sigma\,x + n\,c = \Sigma\,Y_{exp}, \quad (11)$$

unde

n reprezintă numărul de experienţe efectuate la variaţia unui parametru ($n = 6$). Pentru cele 3 temperaturi, toate sumele de valori cunoscute se trec în tabela 5.

Tabela 5

Temp. °C	$\Sigma\,x$	$\Sigma\,x^2$	$\Sigma\,x^3$	$\Sigma\,x^4$	$\Sigma\,x^2\,Y_{exp}$	$\Sigma\,x\,Y_{exp}$	$\Sigma\,Y_{exp}$
1450	7,76	10,7824	15,893174	24,502097	609,61208	426,244	316,9
1525	8,07	11,5895	17,554677	27,701488	777,260150	535,429	391,6
1600	8,02	12,2914	16,619074	25,365254	908,58261	634,817	464,7

Cu aceste date se întocmesc cele 3 sisteme de ecuaţii, în care necunoscutele sînt tocmai valorile a, b, c din ecuaţia (1):

$$1450°C \begin{cases} 24{,}522097\ a + 15{,}893174\ b + 10{,}7824\ c = 609{,}61208 \\ 15{,}893174\ a + 10{,}7824\ b + 7{,}76\ c = 426{,}244 \\ 10{,}7824\ a + 7{,}76\ b + 6\ c = 316{,}9 \end{cases}$$

$$1525°C \begin{cases} 27{,}701488\ a + 17{,}554677\ b + 11{,}5895\ c = 777{,}582610 \\ 17{,}554677\ a + 11{,}5895\ b + 8{,}07\ c = 535{,}429 \\ 11{,}5895\ a + 8{,}07\ b + 6\ c = 391{,}6 \end{cases}$$

$$\sim 1600°C \begin{cases} 25{,}365254\ a + 16{,}619074\ b + 11{,}2914\ c = 908{,}58261 \\ 16{,}619074\ a + 11{,}2914\ b + 8{,}02\ c = 634{,}817 \\ 11{,}2914\ a + 8{,}02\ b + 6\ c = 464{,}7 \end{cases}$$

Rezolvînd aceste sisteme, se obţin cele 3 ecuaţii ale curbelor teoretice ce exprimă dependenţa randamentului de extragere a Al_2O_3 din zgurile autofriabile de raportul molar CaO/Al_2O_3. Acestea sînt:

$$Y_{1450°} = -44{,}39\ x^2 - 137{,}84\ x - 45{,}69 \quad (12)$$

$$Y_{1525°} = -39{,}46\ x^2 + 117{,}41\ x - 16{,}43 \quad (13)$$

$$Y_{\sim 1600°} = -63{,}03\ x^2 + 192{,}3\ x - 60{,}98 \quad (14)$$

Cu ajutorul ecuaţiilor (12), (13), (14), au fost trasate pe diagramele din figurile 1, 2, 3 curbele teoretice, comparîndu-le astfel cu cele rezultate în condiţiile experimentale.

Se observă că raportul molar CaO/SiO_2 cuprins între 1,4—1,6 dă randamentele de extragere a Al_2O_3 cele mai ridicate, lucru ce poate fi explicat pe baza faptului că în aceste cazuri fracţiunea măruntă de 0,063 reprezintă cantitatea de bază a zgurii. Fracţiunile mai mari condiţionează în mod însemnat gradul insuficient de recristalizare a zgurii la un regim de răcire dat. Extragerea redusă a Al_2O_3 din zguri poate fi condiţionată şi de acest factor. Mărirea în continuare a raportului molar CaO/Al_2O_3 scade posibilitatea extragerii aluminei din zguri, acest lucru fiind pus pe seama formării unor alţi compuşi insolubili în soluţii de alcali şi sodă, de exemplu $3CaO.Al_2O_3$ care blochează o cantitate de alumină. Pentru a ridica gradul de dispersie al zgurii şi de extragere a Al_2O_3 din ea, este necesar să se aleagă foarte îngrijit condiţiile de topire a şarjei şi de răcire a zgurii [13]. Cercetările efectuate care au avut ca scop studiul influenţei temperaturii de menţinere şi a vitezei de răcire sînt trecute în tabela 6.

Tabela 6

Influenţa temperaturii de menţinere şi a vitezei de răcire asupra extracţiei Al_2O_3 din zguri

Nr. crt.	Temp. de menţinere (°C)	Viteza de răcire (°C/min.)	ηAl_2O_3 zgură
1	1150	rapidă	48,2
		12	56,9
		3	69,3
2	1350	rapidă	53,6
		12	70,1
		3	77,2
3	1900	rapidă	74,6
		12	80,5
		3	89,1

Randamentele de extragere optime se obţin în cazul vitezelor de răcire mici şi al unei temperaturi de menţinere ridicate. Acest lucru este condiţionat de faptul că viteza de răcire foarte lentă a zgurii duce la o mărire substanţială a funcţiei de 0,063 mm (topirea la ~1600°C, menţinerea la ~1300°C, urmată de răcirea cu viteza de —3°C/min duc la obţinerea unor zguri care trec peste 96% prin sita de 0,063 mm), obţinînd în acest fel randamente de extragere a Al_2O_3 de ~89%. Totuşi, dacă temperatura de menţinere este mai ridicată, este posibil ca gradul de dispersie a zgurii să scadă simţitor, datorită existenţei particulelor de zguri topite.

Se cunoaşte din datele publicate în literatura de specialitate că analizele roentgenostructurale şi cristalo-optice indică pentru aceste zguri următorii compuşi: $CaO.Al_2O_3$, $12CaO.7\ Al_2O_3$, γ — $2CaO.SiO_2$, $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$, $CaO.TiO_2$ şi o masă sticloasă.

În lucrările experimentale efectuate se pot explica rezultatele obţinute de modificare a randamentului de extracţie a Al_2O_3 pe baza acestor date. Creşterea gradului de dispersie a zgurii, deci implicit a randamentului de extragere a Al_2O_3, este în strînsă dependenţă de scăderea în aceste zguri a cantităţii de masă sticloasă şi helenit.

În diagrama din figura 4 este dată influenţa temperaturii procesului de topire reducătoare asupra randamentului de extragere. Se observă

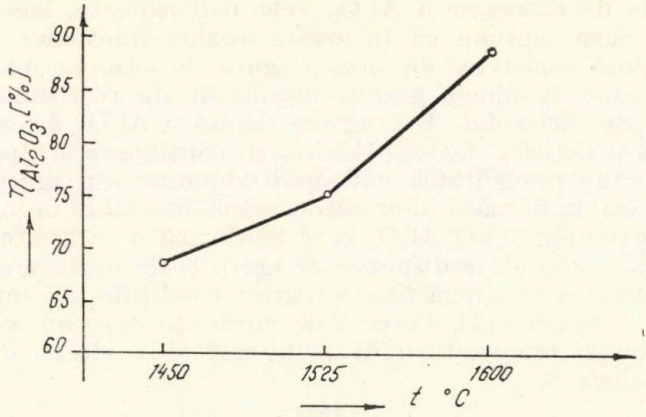


Fig. 4. — Variaţia randamentului de extracţie a Al_2O_3 din zgură funcţie de temperatură.

clar că mărirea temperaturii de lucru duce la o creştere însemnată a randamentului de extragere a Al_2O_3 din aceste zguri, care nu mai sînt supuse unei măcinări. Acest lucru poate fi explicat pe baza faptului că o temperatură ridicată de topire oferă condiţiile optime de desfăşurare a reacţiilor chimice de reducere, precum şi o bună separare a produselor obţinute — fonta şi zgura. Totuşi, trebuie făcută observaţia că temperatura de topire singură nu este suficientă pentru caracterizarea condiţiilor optime de lucru, ci este imperios necesară o interdependenţă obligatorie între temperatura de topire, temperatura de menţinere şi viteza de răcire.

4. CONCLUZII

— Pe baza cercetărilor de laborator, a rezultat posibilitatea aplicării metodei electrotermice de prelucrare a nămolului roşu, de la fabricarea aluminei.

— În zgura obţinută la topirea reducătoare raportul molar optim între CaO şi Al_2O_3 din zgură este cuprins între 1,39 şi 1,58, fapt care asigură o cantitate de zgură de 0,4—0,5 faţă de fonta obţinută şi randamentul ridicat de extragere a Al_2O_3.

— Pentru a se obţine un grad optim de extragere a Al_2O_3 din zgură, condiţiile de topire a şarjei trebuie să fie : adaos de cocs 40 % din greutatea nămolului roşu încărcat, temperatura de topire de ~1600°C, durata 30 minute, menţinerea şi răcirea zgurii se vor efectua la 1300°C, circa 3 ore, urmată de o răcire cu o viteză de 3°C/min.

— Necesitatea unui regim constant de funcţionare a cuptoarelor de topire. La un mers inegal al agregatului de încălzire se poate modifica substanţial raportul molar CaO/Al_2O_3 din zgură (acest lucru a fost observat pe cîteva încercări preliminare), influenţînd considerabil posibilitatea extragerii Al_2O_3 din zguri ; în aceste condiţii (în diagrama ternară CaO — — Al_2O_3 — SiO_2) pot să apară alţi compuşi în afara fazelor $CaO.Al_2O_3$ — $12\ CaO.7Al_2O_3$ şi γ—$2CaO.SiO_2$.

BIBLIOGRAFIE

1. Hayakava, *Reducerea directă a şlamului roşu*, J. Electroch. Assoc. Japan, **15**, 64—66 (1947).
2. *Topirea bauxitelor cu conţinut ridicat de Fe şi şlamului roşu care se formează în procesul Bayer în cuptoare electrice*, Chem. Eng., **63**, *5*, 103 (1956).
3. O. Hotărăscu, Stoicovici, V. Mitran, *Unele probleme privind perspectivele de valorificare siderurgică a nămolurilor roşii*, Metalurgia, *4*, 253—256 (1970).
4. Ambrus Borovasky, *Prelucrarea nămolului roşu la uzina „Dunai Vasmu"*, Kohaszati Lapok, *1*, 10 (1961).
5. * * * Journal du Four Électrique et des Industries Électrochimique, *6*, 165 (1967).
6. C. Aracher, J. I. Catalais, *Topirea reducătoare a minereurilor prereduse şi a minereurilor prin procedeul Bouchat*, Comunicarea prezentată la Congresul internaţional pentru producerea şi utilizarea minereurilor reduse, Evian, mai 1967.
7. L. Bollinger, A. Neth, *Prelucrarea nămolului roşu*, Zeitschrift für Erzbergbau und Metallhüttenwessen, *8*, 434 (1963).
8. A. I. Bicin, B. Z. Kudinov, *Perspectivele prelucrării metalurgice a nămolurilor roşii*, Ţvet. Metalli, *2*, 49—62 (1963).
9. *Compararea economică a diferitelor scheme de prelucrare complexă a nămolului roşu*, Ţvet. Metalli, *6*, 60 (1967).
10. A. S. Viuhina, L. P. Dmitrieva, *Eficacitatea prelucrării complexe a nămolurilor roşii în cuptoare*, Ţvet. Metalli, *10*, 49—52 (1965).
11. V. A. Mazel, V. F. Melnikova, *Utilizarea calcarului dolomitic la obţinerea Al_2O_3 din silicaţi prin sinterizare cu calcar*, Ţvet. Metalli, *4*, 50—52 (1965).
12. A. G. Worthing, J. Geffner, *Prelucrarea datelor experimentale*, Edit. tehnică, 1959.
13. V. V. Ponomarenko, V. D. Jemin şi a., Izv. VUZ Ţvet. Metallurghia, *1*, 45 (1968).

CONSIDERAȚII PRIVIND OBȚINEREA UNOR METALE NEFEROASE PRIN PROCEDEE HIDROMETALURGICE DIN DEȘEURILE DE BIMETAL

FL. OPREA, MOISE IENCIU și IOSIF NAGY

Institutul politehnic București

În lucrare s-a studiat posibilitatea recuperării staniului și aluminiului din deșeuri de bimetal (oțel – aliaj Al, Sn,Cu) pe cale hidrometalurgică folosind soluții de NaOH și $Ca(OH)_2$. Prin tratarea bimetalului cu soluții de NaOH, Al trece în soluție sub formă de aluminat de sodiu, conform reacției

$$Al + NaOH + H_2O = NaAlO_2 + 3/2\ H_2.$$

Plăcile de oțel rămîn neatacate, iar staniul se desprinde sub formă de burete. Cantitatea de bimetal care poate fi prelucrată în unitatea de timp cu un volum V de soluție al cărui conținut în NaOH este c_0, pe o suprafață de reacție S, depinde de viteza reacției (1) dată de relația (21) dedusă în lucrare :

$$-\frac{dc}{dt}V = 4{,}14 \times 10^2 \exp\left(-\frac{7844}{RT^2}\right).S.c.$$

Energia de activare a reacției (1) fiind de 7844 cal/mol, procesul decurge în regim cinetic, viteza lui putînd fi mărită esențial cu creșterea temperaturii.

1. INTRODUCERE

Aliajele Al-Sn și-au găsit în prezent o largă întrebuințare ca materiale pentru lagăre, fiind utilizate sub formă de benzi bimetalice oțel — aliaj Al-Sn. Creșterea continuă a producției de bimetal oțel — aliaj Al-Sn a făcut să devină acută problema valorificării deșeurilor acestor aliaje în primul rînd în vederea recuperării staniului.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 2, p. 147—154, 1973

În general aliajele de aluminiu sînt atacate intens de către soluţiile de hidroxid de sodiu, hidroxid de potasiu şi chiar de hidroxid de calciu. Pornind de la acest considerent, s-a studiat posibilitatea recuperării staniului şi aluminiului din deşeurile de bimetal pe cale hidrometalurgică folosind soluţii de NaOH, KOH şi $Ca(OH)_2$.

Prin tratarea bimetalului cu soluţii de NaOH în principal are loc trecerea aluminiului din aliajul Al-Sn în soluţie sub formă de aluminat de sodiu, conform reacţiei

$$Al + NaOH + H_2O = NaAlO_2 + 3/2\ H_2. \quad (1)$$

Avînd în vedere căldura de formare a compuşilor care participă în reacţia (1), efectul termic calculat conform legii lui Hess

$$Q = -\Delta H^0_{298} = -(\sum \Delta H^0_{298}\ \text{final} - \sum \Delta H^0_{298}\ \text{iniţial}) \quad (2)$$

este de + 100,082 kcal/mol NaOH.

Prin urmare, reacţia (1) este exotermă, la desfăşurare degajîndu-se o cantitate apreciabilă de căldură.

Entalpia liberă a reacţiei (1) determinată pe baza relaţiei

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ \quad (3)$$

este $\Delta G^\circ = -107\ 542$ cal/mol NaOH, ceea ce arată că reacţia (1) are o mare probabilitate de desfăşurare.

Interacţiunea dintre hidroxidul de sodiu şi fier nu este posibilă, fierul nefiind atacat de soluţii alcaline, iar reacţia dintre staniu şi NaOH decurge cu viteze extrem de mici, putîndu-se considera că acest metal este aproape insolubil în soluţii de sodă caustică.

Avînd în vedere comportarea fierului, staniului şi aluminiului în soluţii de sodă caustică, se poate afirma că în urma tratării bimetalului oţel — aliaj Al-Sn cu soluţii de NaOH, aluminiul va trece în soluţie sub formă de aluminat de sodiu ($NaAlO_2$), staniul va rămîne în reziduu insolubil, iar plăcile de oţel, nesuferind nici o modificare, se pot separa cu uşurinţă.

Reziduul insolubil, cu un conţinut ridicat în staniu, se brichetează şi se supune topirii sub un strat de mangal, obţinîndu-se staniu metalic cu 98,5 % Sn.

Soluţia de aluminat rezultată se descompune prin carbonatare cu gaze care conţin CO_2, obţinîndu-se hidroxidul de aluminiu şi o soluţie care se prelucrează în vederea recuperării sodei caustice.

În timpul carbonatării au loc următoarele reacţii:

$$2\ NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \quad (4)$$

$$NaAlO_2 + 2\ H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + NaOH \quad (5)$$

cînd se separă hidroxidul de aluminiu, care poate fi valorificat pentru producţia abrazivilor şi a sărurilor de aluminiu.

Soluția rezultată de la descompunere se supune unei operații de caustificare cu lapte de var. În timpul acestui proces are loc reacția

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2\ NaOH + CaCO_3. \qquad (6)$$

Dacă considerăm un bimetal cu un conținut mediu de 12% aliaj Al-Sn, de compoziția 80% Al, 20% Sn, necesarul stoechiometric de NaOH conform reacției (1) este de 14,2 kg NaOH/100 kg bimetal.

Dacă avem în vedere că randamentul de recuperare a sodei caustice prin carbonatare și caustificare este de 90—95%, consumul specific de sodă caustică este de 7—15 g NaOH/kg bimetal.

2. CONDIȚII EXPERIMENTALE ȘI INTERPRETAREA REZULTATELOR

În experiențe s-a urmărit stabilirea condițiilor optime de dizolvare a aliajului Al-Sn, influența temperaturii și a concentrației soluției asupra vitezei de dizolvare. S-au efectuat experiențe cu soluții de hidroxid de sodiu și potasiu în scopul stabilirii randamentului de dizolvare în funcție de concentrația inițială a acestora, de temperatură, precum și de durata procesului.

Experiențele s-au efectuat într-un vas termostat cu posibilități de reglare a temperaturii și de agitare a soluției (fig. 1).

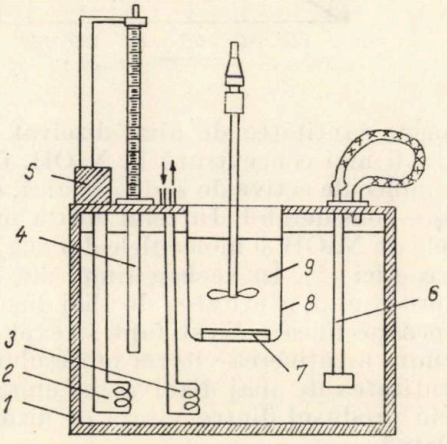


Fig. 1. — Instalația de laborator: *1* — termostat; *2* — element de încălzire; *3* — element de răcire cu apă; *4* — termometru reglabil; *5* — releu de comandă; *6* — dispozitiv de recirculare a lichidului termostat; *7* — proba de bimetal; *8* — vas Berzelius; *9* — soluție de NaOH.

Rezultatele încercărilor efectuate în scopul studierii influenței concentrației de NaOH asupra dizolvării aliajului Al-Sn sînt prezentate în figura 2 și ne arată că, cu creșterea conținutului de NaOH, cantitatea de aliaj care trece în soluție de pe unitatea de suprafață de bimetal se mărește, procesul fiind în mare măsură condiționat de desfășurarea reacției (1), în urma căreia rezultă ($NaAlO_2$) aluminatul de sodiu, compus solubil în apă. Constanta de echilibru a reacției (1):

$$K_1 = \frac{[NaOH]}{[NaAlO_2] \cdot p_{H_2}^{3/2}} \qquad (7)$$

ne indică faptul că concentraţia de echilibru a aluminatului de sodiu este cu atît mai mare, cu cît soluţia este mai concentrată în sodă caustică, mărimea K_1 depinzînd numai de temperatură.

Pe de altă parte, viteza unei reacţii chimice este cu atît mai avansată, cu cît posibilitatea de ciocnire a moleculelor reactante este mai mare,

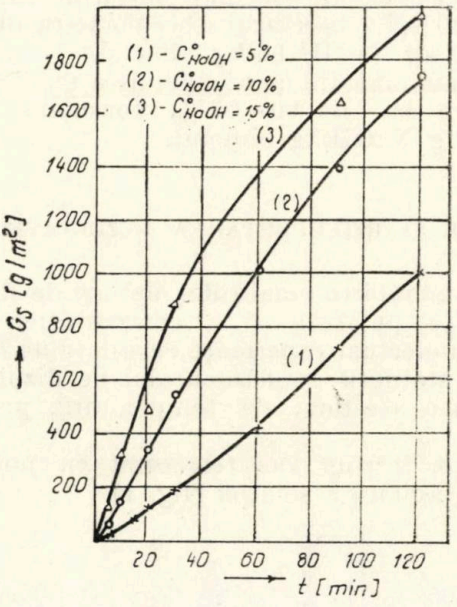


Fig. 2. — Greutatea aliajului Al-Sn dizolvat pe unitatea de suprafaţă (G_S) în funcţie de timp (t).

prin urmare cantitatea de aliaj dizolvat va fi cu atît mai mare, cu cît soluţia va fi mai concentrată în NaOH. Cu creşterea temperaturii, cantitatea de molecule active de sodă caustică, capabile de interacţiune chimică, se măreşte considerabil. În felul acesta numărul ciocnirilor eficace dintre moleculele de NaOH şi moleculele din aliaj se măreşte, ducînd la creşterea vitezei reacţiei (1). În acelaşi timp, din figura 2 rezultă că, cu mărirea duratei procesului, cantitatea de aliaj dizolvat de pe unitatea de suprafaţă creşte aproape linear. Acest fapt se explică prin excesul mare de NaOH, care permite menţinerea vitezei procesului de dizolvare constantă în timp.

Cantitatea de aliaj dizolvat pe unitatea de suprafaţă poate fi exprimată prin produsul dintre viteza de dizolvare şi durata procesului, conform relaţiei

$$G_S = v \cdot t, \tag{8}$$

unde

G_S — cantitatea de aliaj dizolvat (g/m²)

v — viteza procesului (g/m², minut)

t — durata procesului (minute).

Dizolvarea aliajului Al-Sn de pe plăcile de oțel s-a încercat cu soluții de NaOH și cu soluții de KOH. Comparînd rezultatele experimentale, se constată că viteza procesului de dizolvare este de patru ori mai mare în cazul soluțiilor de NaOH decît a soluțiilor de KOH.

3. CINETICA PROCESULUI DE DIZOLVARE A ALIAJULUI AL-SN

Viteza procesului de dizolvare a aliajului Al-Sn poate fi exprimată prin scăderea concentrației sodei caustice din soluție în timp :

$$v = -\frac{dc}{dt}. \tag{9}$$

Dacă se notează cu V volumul lichidului, cu S suprafața fazei solide, cu c concentrația sodei caustice în soluție la momentul t și cu c_0 concentrația inițială de NaOH, atunci viteza procesului de dizolvare poate fi exprimată cu ajutorul ecuației :

$$-\frac{dc}{dt} V = K \cdot S \cdot c, \tag{10}$$

unde

K este constanta vitezei de reacție.

Integrînd relația (10), se obține o ecuație din care se poate determina cu ușurință valoarea constantei de reacție :

$$K = \frac{V}{S \cdot t} \ln \frac{c_0}{c}. \tag{11}$$

Relația între constanta de viteză a unei reacții și temperatură poate fi exprimată riguros cu ajutorul ecuației lui Arrhenius :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{R T^2}, \tag{12}$$

în care E este energia de activare, adică energia necesară activării unei molecule-gram de reactant pentru ca aceasta să fie capabilă de interacțiune chimică.

Ecuația (12) integrată are forma

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \tag{13}$$

sau, logaritmînd,

$$\log K = \log K_0 - \frac{E}{RT}. \tag{14}$$

Mărimile K_0 şi E pot fi determinate din relaţiile

$$E = \frac{4{,}576\, T_j\, T_i}{T_j - T_i} \log \frac{K_j}{K_i} \tag{15}$$

şi

$$\log K_0 = \frac{T_j \log K_j - T_i \log K_i}{T_j - T_i}. \tag{16}$$

Constantele vitezelor de reacţie (pentru diferite temperaturi) calculate cu relaţia (11) pe baza rezultatelor experimentale sînt:

$$K_1 = \frac{2{,}303 \times 0{,}2}{304 \times 1800} \times 10^4 \log \frac{2{,}5}{2{,}4909} = 1{,}704 \times 10^{-4} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}^2, \text{dm}^2}\right]$$

$$K_2 = \frac{2{,}303 \times 0{,}2}{337 \times 1800} \times 10^4 \log \frac{2{,}5}{2{,}478} = 3{,}15 \times 10^{-4} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}^2, \text{dm}^2}\right]$$

$$K_3 = \frac{2{,}303 \times 0{,}2}{186{,}4 \times 1200} \times 10^4 \log \frac{2{,}5}{2{,}468} = 7{,}34 \times 10^{-4} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}^2, \text{dm}^2}\right]$$

$$K_4 = \frac{2{,}303 \times 0{,}2}{165 \times 900} \times 10^4 \log \frac{2{,}5}{2{,}4484} = 2{,}79 \times 10^{-3} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}^2, \text{dm}^2}\right]$$

Cu ajutorul acestor valori pot fi determinate următoarele ecuaţii de tip Arrhenius (14):

$$\log K_0 - \frac{E}{4{,}576 \times 299} = -3{,}768 \tag{17}$$

$$\log K_0 - \frac{E}{4{,}576 \times 321{,}5} = -3{,}501 \tag{18}$$

$$\log K_0 - \frac{E}{4{,}576 \times 349} = -3{,}134 \tag{19}$$

$$\log K_0 - \frac{E}{4{,}576 \times 362} = -2{,}554 \tag{20}$$

Grupînd două cîte două ecuaţiile (17), (18), (19) şi (20), se pot calcula valorile energiei de activare (E) şi valoarea constantei K_0, folosind rela-

țiile (15) și (16) care dau direct soluțiile sistemelor de ecuații formate. Astfel, s-au obținut:

$$E_{(1-2)} = \frac{299 \times 321{,}5}{321{,}5 - 299} 4{,}576\,(-3{,}501 + 3{,}768) = 5210 \quad \text{cal/mol}$$

$$E_{(1-3)} = \frac{349 \times 299}{349 - 299} 4{,}576\,(-3{,}134 + 3{,}768) = 6050 \quad \text{cal/mol}$$

$$E_{(1-4)} = \frac{362 \times 299}{362 - 299} 4{,}576\,(-2{,}554 + 3{,}768) = 9410 \quad \text{cal/mol}$$

$$E_{(2-3)} = \frac{349 \times 321{,}5}{349 - 321{,}5} 4{,}576\,(-3{,}134 + 3{,}501) = 6750 \quad \text{cal/mol}$$

$$E_{(2-4)} = \frac{362 \times 321{,}5}{362 - 321{,}5} 4{,}576\,(-2{,}554 + 3{,}134) = 11\,800 \quad \text{cal/mol}$$

$$E_{(3-4)} = \frac{362 \times 349}{362 - 349} 4{,}576\,(-2{,}554 + 3{,}134) = 25\,200 \quad \text{cal/mol}$$

Valoarea $E_{(3-4)}$ se abate mult de la celelalte valori, astfel că ea nu poate fi luată în considerație. Putem admite că valoarea cea mai acoperitoare pentru energia de activare este media valorilor $E_{(1-2)}$, $E_{(1-3)}$, $E_{(1-4)}$, $E_{(2-3)}$, $E_{(2-4)}$:

$$E_{\text{med}} = 7\,844 \text{ cal/mol.}$$

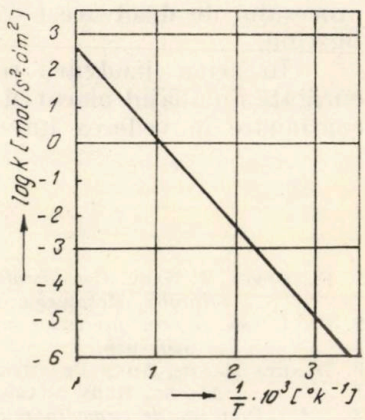


Fig. 3. — Variația logaritmului constantei de viteză funcție de temperatură.

Această valoare a energiei de activare arată că procesul decurge în regim cinetic, viteza procesului fiind determinată de viteza reacției chimice, care este faza cea mai lentă a procesului de dizolvare. Cu ridicarea temperaturii viteza procesului de dizolvare poate fi mărită, deoarece viteza reacției chimice crește cu temperatura (fig. 3).

Valorile log K_0 calculate cu formula (16) sînt :

$\log K_{0\,(1-2)} = 0{,}222$; $\log K_{0\,(1-3)} = 0{,}8$;
$\log K_{0\,(1-4)} = 3{,}28$; $\log K_{0\,(2-3)} = 1{,}27$;
$\log K_{0\,(2-4)} = 4{,}98$; $\log K_{0\,(3-4)} = 5{,}15$.

Putem admite pentru calculul lui K_0 valoarea medie a mărimilor de mai sus :

$$\log K_{0\,(\mathrm{med})} = 2{,}617,$$

de unde

$$K_0 = 4{,}14 \times 10^2 \ [\mathrm{mol/s}\ ,\ \mathrm{dm}^2]$$

Forma finală a ecuaţiei (10) este

$$-\frac{dc}{dt} V = 4{,}14 \times 10^2 \exp\left(-\frac{7844}{RT^2}\right) \cdot S \cdot c. \qquad (21)$$

Ecuaţia (21) exprimă dependenţa cinetică a procesului de dizolvare a aliajului Al-Sn. Ea se foloseşte pentru calculul cantităţii de bimetal care poate fi prelucrat în unitatea de timp cu un volum V de soluţie al cărui conţinut în sodă caustică este dat (c_0), dacă se asigură o suprafaţă de reacţie S.

4. CONCLUZII

Dizolvarea aliajului Al-Sn decurge cu viteze apreciabile (cu fierberea soluţiei). Reacţia de dizolvare este exotermă, astfel că temperatura necesară procesului de dizolvare (~70°C) poate fi realizată fără consum de combustibil.

În urma dizolvării rezultă o soluţie de aluminat, plăcile de oţel curăţate de aliajul placat şi un burete de staniu care poate fi prelucrat în continuare în vederea îmbunătăţirii calităţii sale.

BIBLIOGRAFIE

1. Fl. Oprea, I. Nagy, *Consideraţii privind cinetica leşierii minereurilor în procesele hidrometalurgice*, Metalurgia, *6*, 378–382 (1972).
2. Fl. Oprea, *Teoria proceselor metalurgice*, Bucureşti, Edit. didactică şi pedagogică, 1966, p. 520–538.
3. Danuta Hanus, Adam Przybyslawski, *Odzysk metali Zodpadowejtasmy bimetalowej stalstop Al–Sn*, Rudy Metale Niezelazne, **13**, *11*, 573–576 (1968).
4. * * * *Proprietăţile termodinamice ale substanţelor anorganice*, Moscova, Atomizdat, 1965.

CERCETĂRI PRIVIND UNELE TRANSFORMĂRI ÎN STARE SOLIDĂ CARE SE PRODUC ÎNTR-UN OȚEL Cr—Mo—V TERMOREZISTENT

SUZANA GÂDEA și CONSTANTIN DUMITRESCU

În lucrare se prezintă rezultatele cercetărilor efectuate în vederea stabilirii modificărilor structurale care se produc într-un oțel termorezistent slab aliat în timpul utilizării.

Au fost efectuate studii utilizînd metodele microscopiei optice, microsondei electronice și încercări mecanice pe șase sorturi de oțel, durate diferite, temperatură de 570°C și presiune 140 ata.

Determinarea modificărilor structurale și, în consecință, a proprietăților mecanice ale oțelurilor termorezistente supuse în exploatare la temperaturi ridicate și sarcini de lungă durată constituie un element important în stabilirea duratei de viață a instalațiilor care utilizează astfel de materiale.

Modificările structurale care au loc în timpul exploatării în oțelurile slab aliate Cr—Mo—V se reflectă mai ales prin scăderea capacității de rezistență în condițiile utilizării la temperaturi ridicate și sarcini de lungă durată. În lucrare se prezintă rezultatele cercetărilor efectuate în vederea determinării modificărilor structurale produse într-un oțel slab aliat Cr—Mo—V în timpul utilizării, durate de 8 000, 40 000, 45 000, 50 000 și 72 000 de ore, la temperatura de 570°C și presiune 140 ata.

MATERIAL ȘI METODICA DE CERCETARE

În tabela 1 se prezintă compoziția chimică a oțelurilor studiate, iar în tabela 2 tratamentul termic aplicat produsului înainte de utilizare.

Din analiza datelor prezentate în tabela 1 rezultă că oțelurile prezintă compoziții chimice destul de apropiate, astfel că se poate considera un singur oțel, care a fost supus utilizării durate diferite, în aceleași condiții de temperatură și presiune.

Studiul microscopic s-a realizat pe un microscop optic tip Carl Zeiss-Jena cu și fără imersie la măriri de 1000 : 1.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 2, p. 155 — 161, 1973

Tabela 1

Starea oţelului	Compoziţia chimică									
	C	Mn	Si	Cr	Mo	V	S	P	Ni	Cu
Oţel neutilizat	0,15	0,55	0,32	1,08	0,30	0,21	0,015	0,025	0,08	0,16
Oţel utilizat 8 000 ore	0,11	0,50	0,29	1,10	0,30	0,29	0,012	0,030	0,13	0,20
Oţel utilizat 40 000	0,16	0,57	0,30	1,11	0,24	0,29	0,015	0,011	0,13	0,16
Oţel utilizat 45 000	0,11	0,57	0,22	1,01	0,28	0,27	0,015	0,007	0,10	0,20
Oţel utilizat 50 000	0,13	0,54	0,28	1,01	0,22	0,31	0,014	0,010	0,15	0,20
Oţel utilizat 72 000	0,14	0,53	0,27	1,11	0,29	0,29	0,018	0,022	0,10	0,19

Tabela 2

Starea oţelului	Normalizare		Revenire			Structura
	Temp. 0°C	Durata menţinerii min	Temp. 0°C	Durata menţinerii min	Mediu răcire	
Oţel neutilizat	950—980	40	720—760	200	aer	ferită + bainită + carburi (urme)

Oţelul în stare neutilizată studiat, după tratamentul termic indicat în tabela 1, este alcătuit din grăunţi de ferită, bainită revenită şi carburi precipitate la limită şi în interiorul cristalelor.

După tratamentul termic de normalizare, în structură există grăunţi de ferită, bainită şi urme de carburi de tipul M_3C.

În cursul tratamentului termic de revenire, datorită fenomenelor de difuzie, are loc o redistribuire a elementelor de aliere, astfel încît microscopic se observă modificări mai ales în aspectul morfologic al constituenţilor.

Deosebit de importante sînt modificările care au loc în timpul exploatării atît în privinţa constituenţilor, cît mai ales în ceea ce priveşte tipul carburilor.

Succesiunea modificărilor carburilor în oţelul studiat ar putea fi:

— după 300 ore utilizare la 570°C

$$M_3C \rightarrow M_3C + VC; \tag{1}$$

— după 3 000 ore utilizare la 570°C

$$M_3C \rightarrow M_3C + VC \rightarrow M_3C + VC + M_7C_3; \tag{2}$$

— după 50 000 ore utilizare la 570°C

$$M_3C \rightarrow M_3C + VC \rightarrow M_3C + VC + M_7C_3$$
$$M_3C + M_7C_3 + VC + M_{23}C_6; \quad (3)$$

— după 100 000 ore utilizare la 570°C

$$M_3C \rightarrow M_3C + VC \rightarrow M_3C + VC + M_7C_3 + VC + M_2C + M_{23}C_6. \quad (4)$$

Carbura M_3C cu rețea ortorombică are în mod obișnuit formula Fe_3C. În cazul cel mai general, în carbura M_3C, coeficientul de participare al cromului este pînă la 0,2, al molibdenului 0,04, al vanadiului 0,1, iar al manganului este limitat doar de conținutul acestui element în oțel.

Carbura M_7C_3 este de obicei o carbură de crom (Cr_7C_3) cu rețea hexagonală. În această carbură fierul are un coeficient de participare pînă la 0,6, molibdenul 0,055, vanadiul 0,16, manganul dizolvîndu-se ușor în C_7C_3.

Carbura $M_{23}C_6$ cu rețea cub cu fețe centrate în cazul oțelurilor cu crom, dar fără molibden, poate fi de tipul $Cr_{23}C_6$, iar în cazul oțelurilor cu molibden, dar fără crom, poate fi de tipul $Fe_{21}Mo_2C_6$; în cazul oțelului studiat carbura poate fi intermediară. Coeficientul de participare al fierului în această carbură intermediară este pînă la 0,4, al vanadiului de 0,2, iar al manganului de asemenea destul de mare.

Carbura VC are o rețea cubică de tipul NaCl, compoziția limită extinzîndu-se pînă la V_4C_3. Coeficienții de participare ai fierului, cromului și molibdenului la această carbură pot ajunge la 0,15.

Carbura M_2C este de obicei o carbură bogată în molibden (Mo_2C) cu rețea cubică cu fețe centrate. Coeficientul de participare al vanadiului și cromului în această carbură este pînă la 0,3. După Smith și Natting, carbura Mo_2C nu se formează obișnuit decît în oțeluri de peste 2 % Mo. Totuși, mențineri îndelungate la temperaturi ridicate în condiții de fluaj favorizează precipitarea acestei carburi și în oțelurile cu conținuturi mai mici de molibden (2).

După cum rezultă din micrografia prezentată în fig. 1 *a*, oțelul în stare neutilizată este alcătuit din grăunți de ferită, bainită revenită și carburi de diferite forme, precipitate atît la limitele grăunților, cît și în interiorul acestora. Micrografiile prezentate în fig. 1 *b* și 1 *c* arată că în oțel s-au produs o serie de transformări în timpul utilizării, însă în structură constituenții inițiali se păstrează, înregistrîndu-se schimbări în ceea ce privește proporția, dar mai ales în aspectul morfologic al acestora. Oțelurile utilizate durate mai mari (fig. 1 *d*, *e*, *f*) prezintă la studiul microscopic optic modificări structurale nete: se înregistrează dispariția bainitei, iar carburile precipitate sînt din ce în ce mai mari și de diferite forme.

Încercările electronografice pe un oțel similar (1) arată că particulele de carburi de formă pătrată sînt în principal carburi de tipul M_3C și $M_{23}C_6$, carburile de formă alungită de tipul M_7C_3, iar carburile fin dispersate de tipul VC.

Cercetările efectuate pe probele neutilizate, după tratamentul termic indicat în tabela 2, arată că grăunţii de bainită sînt neomogeni ca structură, densitate de răspîndire a carburilor, formă şi grad de dispersie. Masa de bază a grăunţilor de bainită este saturată cu dislocaţii, răspîndite haotic printre particulele de carburi. Neomogenitatea structurii grăunţilor de bainită s-ar putea explica prin aceea că, la normalizare, procesul de descompunere a austenitei se produce la răcire continuă într-un interval de temperaturi care determină specificul descompunerii carburilor şi densitatea dislocaţiilor în masa grăunţilor de bainită.

În condiţiile unei exploatări îndelungate, în structura oţelului se produc modificări corespunzătoare: în grăunţii de ferită are loc în continuare descompunerea soluţiei solide suprasaturate, cu formarea carburilor speciale cu un grad mare de dispersie. Cu mărirea duratei de exploatare, se observă creşterea particulelor de carburi în comparaţie cu starea iniţială şi chiar după circa 20 000 de ore de exploatare la 570°C se pierde repartizarea dispersă a carburilor în grăunţii de ferită. Separarea următoare a particulelor de carburi (pe baza tipului $M_{23}C_6$ şi M_3C) se produce la locurile preferenţiale descompunerii şi este determinată de fluctuaţii locale ale concentraţiei feritei, care, odată iniţiate, produc la rîndul lor, în timpul exploatării îndelungate, neomogenităţi chimice ale acesteia.

Astfel, în primele stadii de exploatare, distanţa dintre particulele de carburi de tip $M_{23}C_6$ şi M_3C se micşorează, prin precipitări continue, iar apoi, ca rezultat al formării carburilor aglomerate, distanţele dintre ele se măresc. Carburile de vanadiu (VC) rămîn fără schimbări de mărime, densitatea răspîndirii lor în timpul exploatării se măreşte, dar repartizarea rămîne relativ egală în volumul grăuntelui.

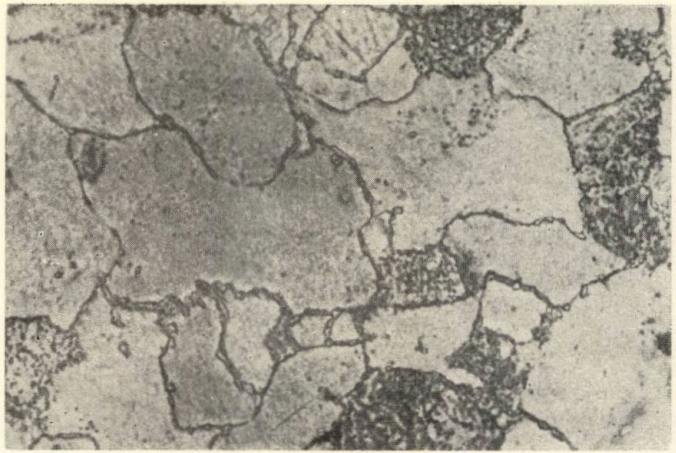
În grăunţii de bainită ai oţelului studiat, în timpul exploatării se observă o oarecare tendinţă de sferoidizare (fig. 1 *b*, *c*) şi coagulare a particulelor de carburi de tip M_3C, însă nu se înregistrează creşteri sesizabile ale dimensiunilor.

Durate de exploatare de 40—50 000 ore produc dezvoltarea recristalizării în structura ferito-bainitică a oţelului. Procesul de recristalizare în principal se produce atît în ferită, cît şi în bainită, în regiunile în care în timpul exploatării îndelungate nu s-a produs poligonizarea, iar răspîndirea dislocaţiilor între particule a rămas haotică. În figura 1 *c* (40 000 ore de exploatare) se observă că în structură mai există grăunţi de bainită, proporţia şi aspectul morfologic al acestora fiind total diferite de starea iniţială.

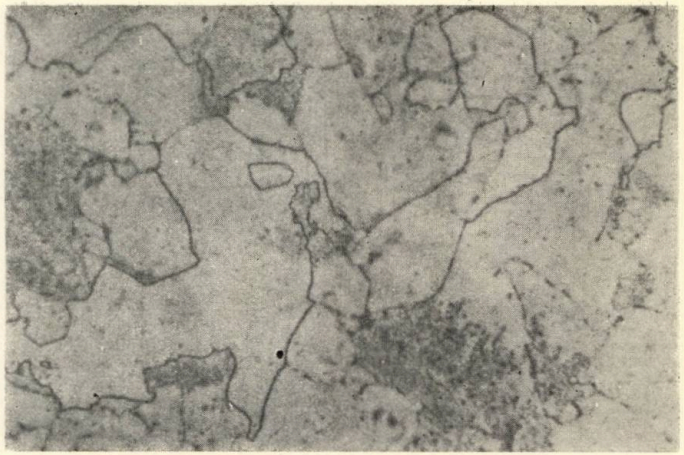
În grăunţii soluţiei solide, după 45 000 ore de exploatare la 570°C, s-au produs recristalizări, păstrîndu-se insule mici (fig. 1 *e*), cu o mare densitate de răspîndire a dislocaţiilor.

Durate de exploatare de peste 70 000 ore la temperatura de 570°C duc la intensificarea proceselor de coagulare a carburilor, în special la limitele grăunţilor de ferită, dar sînt observate aceleaşi procese şi în interiorul acestora, probabil la limitele subgrăunţilor (fig. 1 *f*).

Modificările structurale care s-au produs în oţeluri în timpul exploatării au fost puse în evidenţă şi prin cercetările efectuate la microsonda electronică tip JXA—5A.



a



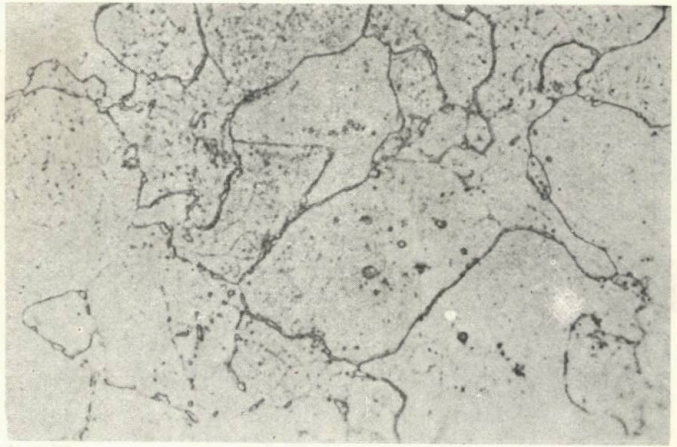
b

c

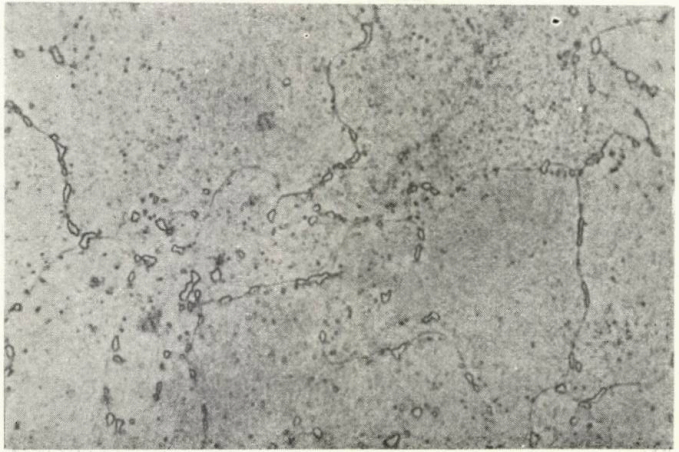
Fig. 1. — Micrografiile oţelului studiat în diferite stări. Atac nital 2%. 1000 : 1

a — stare neutilizată
b — stare utilizată 8 000 ore
c — stare utilizată 40 000 ore
d — stare utilizată 45 000 ore
e — stare utilizată 50 000 ore
f — stare utilizată 72 000 ore

d



e



f

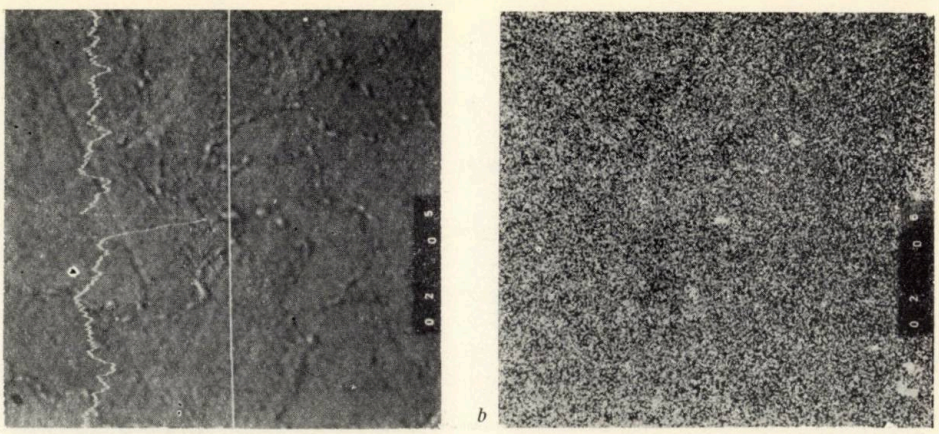


Fig. 2. *a.* — Imaginea topografică şi curba de compoziţie CrK_α a oţelului neutilizat
b. — Imaginea de raze X CrK_α a oţelului neutilizat

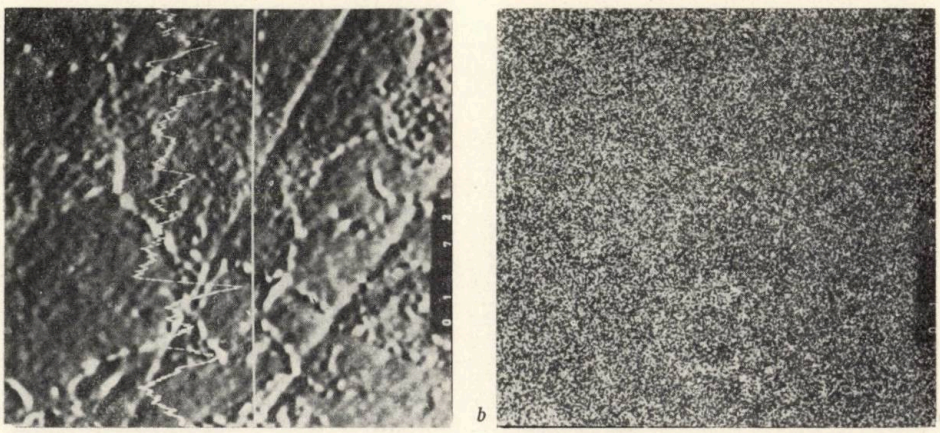


Fig. 3 *a.* — Imaginea topografică şi curba de compoziţie CrK_α a oţelului utilizat 8 000 ore
b. — Imaginea de raze X CrK_α a oţelului utilizat 8 000 ore

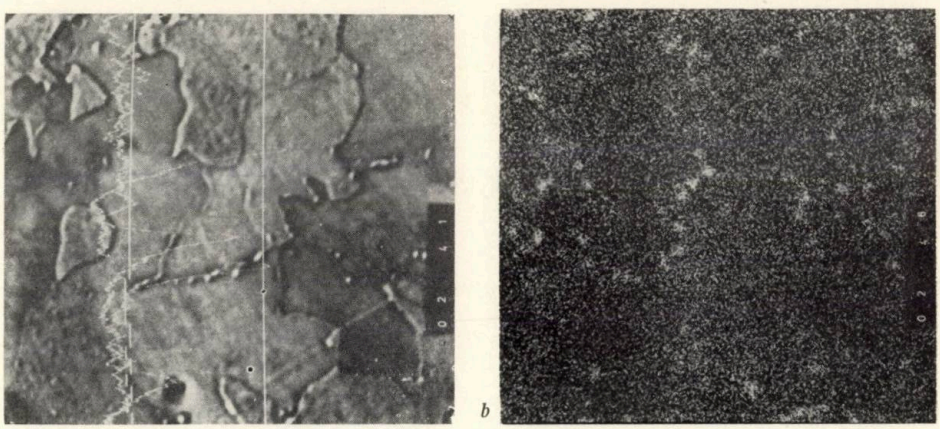


Fig. 4 *a.* — Imaginea topografică şi curba de compoziţie CrK_α a oţelului utilizat 40 000 ore.
b. — Imaginea de raze X Cr K_α a oţelului utilizat 40 000 ore.

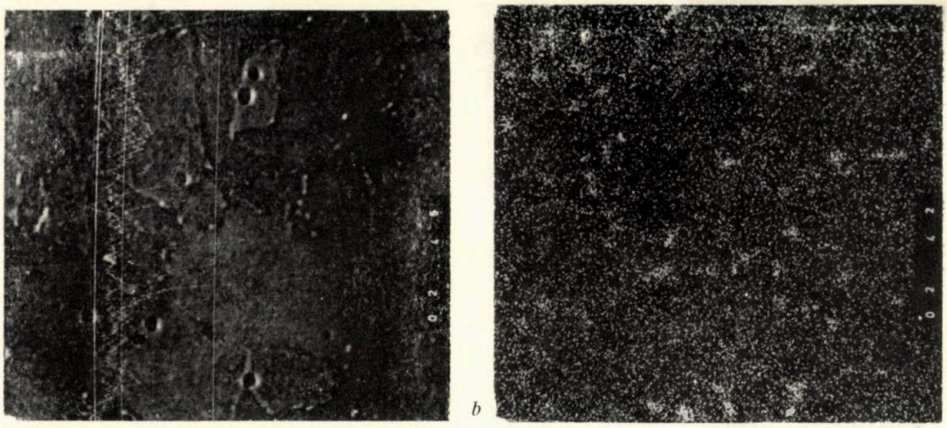


Fig. 5 *a.* — Imaginea topografică şi curba de compoziţie CrK_α a oţelului utilizat 45 000 ore.
b. — Imaginea de raze X CrK_α a oţelului utilizat 45 000 ore.

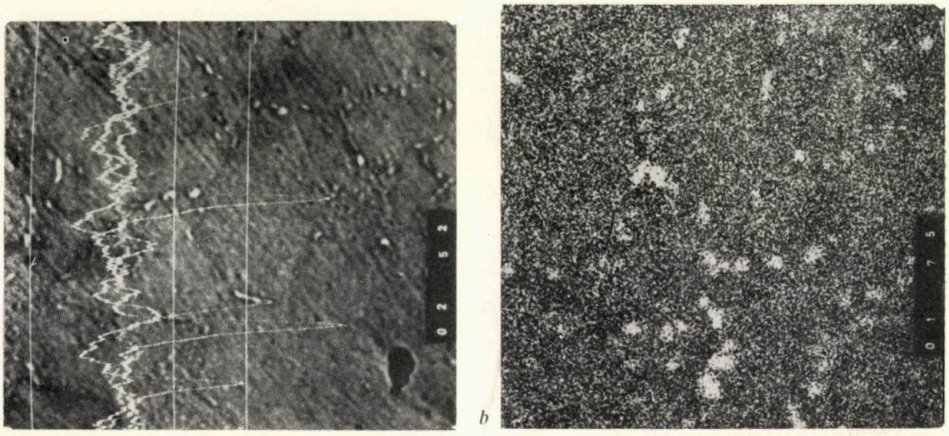


Fig. 6 *a.* — Imaginea topografică şi curba de compoziţie CrK_α a oţelului utilizat 50 000 ore.
b. — Imaginea de raze X CrK_α a oţelului utilizat 50 000 ore.

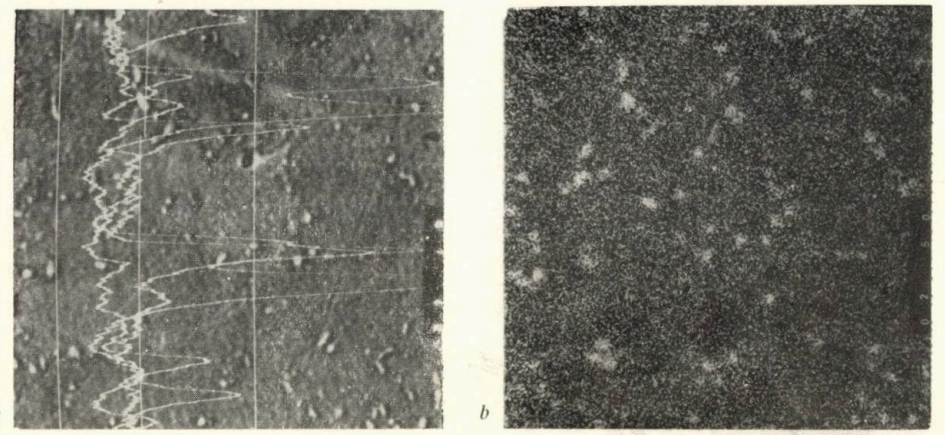


Fig. 7 *a.* — Imaginea topografică şi curba de compoziţie CrK_α a oţelului utilizat 72 000 ore.
b. — Imaginea de raze X CrK_α a oţelului utilizat 72 000 ore.

Analiza cantitativă a cromului s-a efectuat pe diferite tipuri de carburi, folosind profilul curbelor de repartiție a cromului și numărul de impulsuri corespunzător acestora.

Fasciculul electronic folosit la excitarea radiației X caracteristice a cromului a fost accelerat la o tensiune de 25 KV și a avut un curent de 4.10^{-8}.

În figurile 2, 3, 4, 5, 6, 7, se prezintă comparativ imaginea topografică pe care este trasată curba de compoziție Cr K_α (a) și imaginea de raze X CrK_α (b) pentru probele de oțel înscrise în tabela 1.

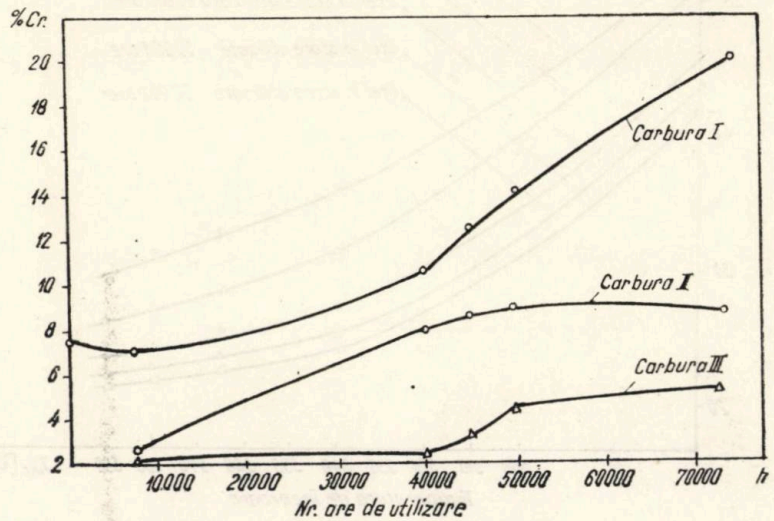


Fig. 8. — Evoluția conținutului de crom în carburi în funcție de durata de utilizare a oțelului.

În diagrama prezentată în figura 8, este înscrisă evoluția conținutului de crom din carburi, determinată la microsonda electronică, în funcție de durata de utilizare a oțelului.

Din analiza imaginilor de compoziție prezentate în figurile 2—7 rezultă că, pentru oțelul studiat, pentru fiecare stadiu de utilizare sînt caracteristice probabil trei-patru tipuri de carburi, pentru care s-au trasat curbele din diagrama prezentată în figura 8. Se menționează că măsurătorile au fost efectuate pe carburi nemarcate, astfel că nu se poate vorbi de evoluția conținutului de crom într-o carbură anumită în timpul utilizării.

După cum se observă din figura 8, în timpul utilizării la temperatura de 570°C și presiune 140 ata, în oțel se produc o serie de transformări care sînt în concordanță cu relațiile (1)—(4).

Rezultatele probelor mecanice de scurtă durată efectuate la temperaturi de 20, 540, 565, 580 și 590°C pe oțelurile înscrise în tabela 1 confirmă concluziile modificărilor structurale pe care le-a suferit oțelul în

timpul utilizării. Scăderea capacităţii de rezistenţă este mai accentuată la oţelurile cu durate mai mari de utilizare, efectul manifestîndu-se pregnant mai ales în domeniul temperaturilor de utilizare (570—590°C).

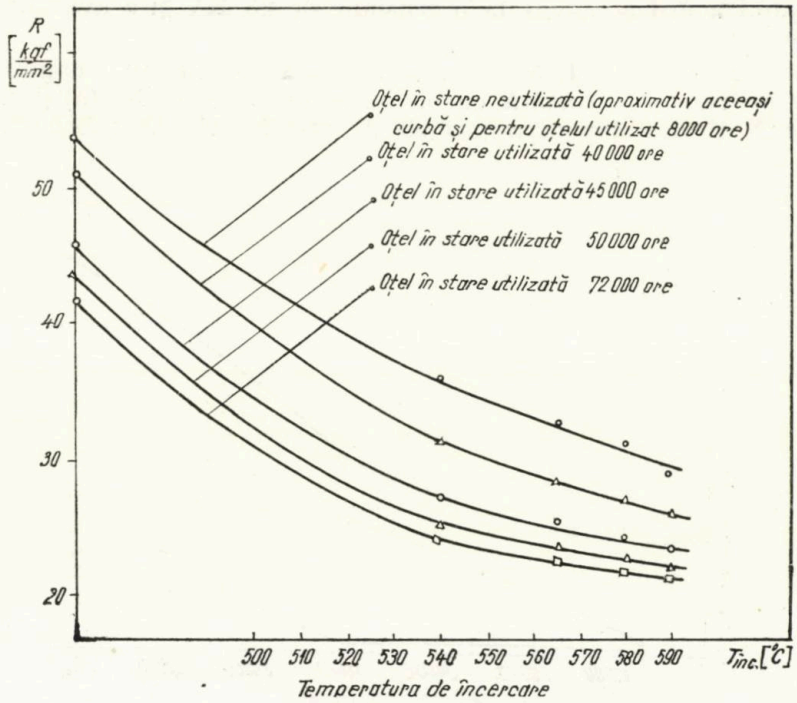

R
[kgf/mm²]
Oţel în stare neutilizată (aproximativ aceeaşi curbă şi pentru oţelul utilizat 8000 ore)
Oţel în stare utilizată 40 000 ore
Oţel în stare utilizată 45 000 ore
Oţel în stare utilizată 50 000 ore
Oţel în stare utilizată 72 000 ore
50
40
30
20
500 510 520 530 540 550 560 570 580 590
T_înc.[°C]
Temperatura de încercare

Fig. 9. — Variaţia rezistenţei de rupere în funcţie de temperatura şi de durata de utilizare.

După cum rezultă din figura 9, rezistenţa de rupere înregistrează un salt de scădere la oţelurile utilizate 45 000 ore, fiind în concordanţă direct cu succesiunea de modificări structurale înscrisă în relaţia (3) şi cu micrografiile prezentate în figura 1 *c* şi *d*.

CONCLUZII

— În stare neutilizată, oţelul Cr—Mo—V studiat este alcătuit din grăunţi de ferită suprasaturată, bainită revenită şi urme de carburi de tipul M_3C.

— Durata de utilizare (în condiţiile : temperatură 570°C şi presiune 140 kgf/cm²) pînă la 40 000 ore produce transformări în structura oţelului, în sensul că se modifică proporţia, dar mai ales aspectul morfologic al constituenţilor iniţiali.

— Durata de utilizare de peste 45 000 ore duce la modificări nete de structură, observabile prin tehnica microscopiei optice la măriri de 1000 : 1. Se înregistrează dispariţia bainitei, iar în grăunţii de ferită s-au produs recristalizări, păstrîndu-se insule mici cu o mare densitate

de răspîndire a dislocațiilor. Carburile precipitate sînt amplasate atît la limitele grăunților, cît și în interiorul acestora, probabil la limita subgrăunților.

— Încercările electronografice arată că particulele de carburi de formă pătrată sînt în principal de tipul M_3C și $M_{23}C_6$, carburile de formă alungită de tipul M_7C_3, iar carburile fin dispersate în interiorul grăunților de soluție solidă de tipul VC.

— Studiile și cercetările efectuate la microsonda electronică confirmă concluziile cercetărilor realizate prin microscopia optică. În structură au fost detectate trei tipuri de carburi, conținutul în crom al acestora crescînd odată cu durata de utilizare după curbele prezentate în diagrama din figura 8.

— Scăderea printr-un salt a rezistenței de rupere la oțelurile utilizate peste 40 000 de ore confirmă succesiunea de modificări structurale propusă în relația (3), micrografiile prezentate în figura 1 *c* și *d*, precum și determinările la microsondă electronică privind variația conținutului de crom în carburi în funcție de durata de utilizare a oțelurilor. La peste 40 000 de ore de utilizare se înregistrează o creștere importantă a conținutului de crom în carburi.

BIBLIOGRAFIE

1. I. I. Mint, T. G. Berezina, *Tonkaia struktura fazovti sostav stali 12X1MF pri povișenîh temperaturah*, Metalovedenie i termiceskaia obrabotka metallov, *7* (1971).
2. A. Constantinescu, B. Rotenstein, *Fluajul metalelor*, Edit. tehnică, 1970.
3. S. Gâdea, C. Dumitrescu, *Cercetări privind duritatea la temperaturi ridicate a unui oțel aliat Cr—Mo—V*, Rev. de Métallurgie, *1* (1973).
4. E. Hultgren, *Distribuirea elementelor de aliere tntr-un oțel slab aliat*, Rev. de Métallurgie, *12* (1973).

DETERMINAREA CANTITATIVĂ A COMPOZIȚIEI ALIAJELOR PRIN SPECTROSCOPIE DE RAZE X CU EMISIE DIRECTĂ ȘI APLICAREA METODELOR DE CORECȚIE

SUZANA GÂDEA și MARIA PETRESCU

Lucrarea cuprinde un studiu al corecțiilor teoretice necesitate de aplicarea corelației intensitate-compoziție în analiza cantitativă a aliajelor cu microsonda electronică. Sînt discutate bazele fizice ale corecțiilor de număr atomic, de absorbție și de fluorescență și sînt trecute în revistă contribuțiile diverșilor cercetători în elaborarea unor metode practice de aplicare a corecțiilor.

Eficacitatea unor tipuri de corecții este verificată prin rezultate proprii obținute în analiza unor straturi metalizate prin difuzie. Este folosit în acest scop stratul de $MoSi_2$, format prin difuzia cu reacție a siliciului în molibden. Identitatea compusului este verificată prin difracția razelor X. Utilitatea unei metode de corecție combinată este verificată prin analize efectuate la diverse tensiuni de accelerare. Valorile inițiale ale compoziției, dependente de voltajul de accelerare și mult inferioare compoziției stoechiometrice, sînt aduse pe baza corecțiilor la valori independente de tensiunea de accelerare și în bună concordanță cu compoziția compusului.

Studiul structurii aliajelor și determinarea naturii fazelor au făcut mari progrese în ultimul timp prin utilizarea metodelor microscopiei electronice combinate cu analiza în fascicul electronic a unor microvolume de aliaj. Pentru anumite cercetări ale aliajelor, aceste noi metode constituie mijloace de studiu de neînlocuit. Un asemenea caz îl reprezintă și studiul metalizării prin difuzie, în care ne-am pus problema obținerii unor rezultate precise asupra compoziției chimice a straturilor de difuzie și a variației compoziției chimice în strat. Aceste informații ne erau necesare pentru stabilirea naturii straturilor de protecție, pe care le-am obținut prin depunere electrolitică cu difuzie la temperaturi înalte din băi de fluoruri topite, și pentru compararea, din punctul de vedere al compoziției și al proprietăților, cu straturile de protecție care se obțin prin metodele clasice de metalizare.

Grosimea foarte mică a straturilor de difuzie realizate prin metoda experimentală de noi a constituit un alt motiv care ne-a determinat să recurgem la o tehnică de studiu de mare finețe. Am folosit pentru cerce-

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 2, p. 163–179, 1973

tarea straturilor metalizate microsonda electronică Jeol XA-5A, un aparat combinat care, prin încorporarea în acelaşi dispozitiv a unui microscop electronic-scanning şi a unei microsonde electronice, permite studiul concomitent al structurii şi al compoziţiei chimice a unuia şi aceluiaşi microvolum de material. Microsonda electronică permite determinarea calitativă şi cantitativă a compoziţiei chimice a unei zone selectate din microstructura materialului cu un volum extrem de redus, de ordinul a cîţiva microni cubi. Determinarea se efectuează prin focalizarea unui fascicul de electroni de mare energie (accelerați de o diferenţă de potenţial de ordinul a cîteva zeci de kilovolţi) pe suprafaţa probei. Aceşti electroni produc ionizări ale atomilor probei prin expulzarea electronilor din straturile cuantice interne (K, L, M) însoţite de generarea radiaţiilor X caracteristice ale elementelor componente ale probei, raze X detectate de spectrometre cu cristal, indicîndu-se atît distribuţia spectrală a radiaţiilor emise de probă, cît şi intensitatea fiecărei radiaţii. Prin deflecţia rapidă a fasciculului de electroni pe mici arii din suprafaţa probei este posibil să se observe concomitent distribuţia spaţială a elementelor componente în probă (imaginea de raze X a probei).

În toate cazurile studiate de noi ne-a interesat să obţinem cu microsonda electronică următoarele informaţii experimentale :

— să punem în evidenţă prezenţa straturilor superficiale formate prin difuzie, observabile în micrografiile electronice-scanning ale topografiei secţiunii transversale lustruite a probei ;

— să punem în evidenţă diferenţa de compoziţie chimică între stratul metalizat prin difuzie şi miezul probei prin imaginile de raze X ale secţiunii transversale a probei ;

— să urmărim variaţia compoziţiei chimice în strat prin trasarea profilului intensităţii unei radiaţii caracteristice pentru fiecare component de-a lungul unei linii perpendiculare pe grosimea stratului ;

— să determinăm cantitativ concentraţia elementului de metalizare în puncte selectate din strat, obiectiv care de fapt reprezintă problema cea mai importantă.

Problema analizei cantitative prin spectroscopie de raze X cu emisie directă realizată cu microsonda electronică prezintă o serie de particularităţi şi de dificultăţi. O mare cantitate de efort teoretic a fost depus, începînd cu lucrările de pionierat în acest domeniu ale lui Castaing [1], [2] şi pînă în prezent, pentru stabilirea relaţiilor dintre intensitatea I_a^A a radiaţiei X caracteristice măsurate de contorul spectrometrului microsondei electronice şi concentraţia c_A a elementului respectiv în probă.

Datorită dificultăţilor măsurătorilor absolute de intensitate, valoarea intensităţii razelor X emise de probă este totdeauna comparată cu intensitatea I_A^A emisă de un etalon constînd din elementul de analizat în stare pură, mărimea experimentală de bază fiind intensitatea măsurată relativă I_a^A/I_A^A.

Relaţia dintre intensitatea relativă şi concentraţie este neliniară. Presupunerea unei dependenţe liniare intensitate-concentraţie conduce la erori importante în analiza cantitativă prin spectroscopie de raze X cu emisie directă, efectuată cu microsonda electronică.

Neliniaritatea a fost considerată ca o abatere de la o situaţie ideală şi diferitele modalităţi de evaluare a mărimii acestei abateri au fost

denumite corecții. Prin aplicarea corecțiilor celor mai riguroase se poate obține reducerea erorii cu un ordin de mărime pînă la limita a cîteva procente din valoarea reală c_A.

În fapt, corecțiile aplicate în corelația intensitate-concentrație (corecția de absorbție, corecția de număr atomic și corecția de fluorescență) reprezintă factori care iau în considerare fenomenele complexe din procesul de emisie a radiației X măsurate. Spre deosebire de spectroscopia optică de emisie, în care dificultatea tratării matematice a fenomenelor fizice din cursul emisiei este ocolită, efectuînd analiza cu ajutorul curbelor de calibrare trasate empiric pe baza unei serii de aliaje-etalon cu conținut cunoscut din elementul de analizat, în cazul spectroscopiei de raze X cu emisie directă la microsonda electronică utilizarea aliajelor-etalon este problematică, în principal datorită volumului foarte redus în care are loc excitarea, ceea ce ridică pretenții extrem de mari de omogenitate pentru materialele-etalon. Din acest motiv, lucrările dirijate spre efectuarea analizei cantitative cu microsonda electronică pe baza curbelor de calibrare empirice sînt mai puțin numeroase, dintre acestea detașîndu-se lucrările lui Ziebold și Ogilvie [3].

În lucrările noastre, temperatura de topire a aliajelor formate în stratele metalizate prin difuzie pe care le-am studiat (Al—Fe, Al—Ce, Si—Fe, Si—Mo) era foarte ridicată, ceea ce mărea dificultățile obținerii unor aliaje-etalon de compoziție chimică riguros determinată și de omogenitatea cerută de scara microscopică a volumului de material în care se produce excitarea în cursul analizei. Din acest motiv am eliminat posibilitatea calibrării empirice și ne-am dirijat atenția înspre expresiile teoretice de corelare intensitate-concentrație, examinînd metodele de corecție disponibile actualmente.

1. RELAȚII TEORETICE DE CORELARE INTENSITATE RELATIVĂ-CONCENTRAȚIE ÎN ANALIZA CANTITATIVĂ PRIN SPECTROSCOPIE DE RAZE X CU EMISIE DIRECTĂ

O sinteză cuprinzătoare a acestei probleme a fost recent făcută de Martin și Poole [4].

În esență, fasciculul de raze X emis de probă conține două componente de origine diferită : componenta primară excitată direct de electronii incidenți și componenta secundară, sau radiația fluorescentă, excitată de fotonii de raze X primari. Pe de altă parte, intensitatea măsurată este inferioară valorii intensității totale generate, întrucît aceasta suferă o atenuare prin absorbție în materialul probei pînă la emergența sa în afara probei.

Corecția de număr atomic. Intensitatea componentei primare I'^A este corelată direct cu concentrația c_A a elementului A în probă, dar factorul de corelație nu este o constantă, ci este dependent de compoziția probei. Factorul de corelare al intensității componentei primare cu concentrația elementului analizat constituie corecția de număr atomic. Compoziția globală a probei (prezența în diverse proporții a diverse elemente cu număr de ordine Z diferit) influențează intensitatea radiației primare

generate de un anumit component analizat, întrucît ea determină proporţia de electroni reflectaţi (o anumită fracţiune η_0 din electronii incidenţi este reflectată de suprafaţa probei şi este inoperantă în generarea radiaţiei primare), aşa încît fluxul de electroni incidenţi trebuie micşorat cu un factor R (factorul de reflexie). Pe de altă parte, compoziţia globală a probei determină amploarea fenomenului de decelerare a electronilor de la energia E_0 (corespunzătoare voltajului de accelerare U_0) pînă la o energie E (considerată superioară energiei critice de excitare a radiaţiei caracteristice, E_c) după un parcurs x al electronilor în probă. Capacitatea de decelerare, dependentă de compoziţia probei, este caracterizată prin mărimea $S(E)$, numită putere masică de oprire. Luînd în considerare aceste influenţe exercitate de materialul probei, intensitatea relativă primară are expresia

$$\frac{I'^{A}_{a}}{I'^{A}_{A}} = c_A \frac{R^A_a}{R^A_A} \frac{\int_{E_0}^{E_c^A} \frac{\psi^A(E)}{S_a(E)}\,dE}{\int_{E_0}^{E_c^A} \frac{\psi^A(E)}{S_A(E)}\,dE} . \tag{1}$$

Inversul factorului care multiplică pe c_A în ecuaţia (1) serveşte la deducerea concentraţiei reale c_A din intensitatea relativă primară I'^{A}_{a}/I'^{A}_{A} şi este denumit „corecţie de număr atomic". Mărimea acestei corecţii depinde de distanţarea dintre numerele atomice ale elementelor componente ale probei şi are valori importante (10—20% dacă diferenţele de număr atomic sînt mari). Corecţia rămîne apreciabilă (de ordinul a cîteva procente) [5] chiar pentru elemente cu numere de ordine adiacente, dar cu numere de masă diferite (Z/A diferit).

Pentru utilizare practică, relaţia (1) este simplificată [6]—[8], considerînd puterea masică de oprire $S(E)$ ca nevariabilă cu energia şi atribuindu-i o valoare constantă pentru o anumită energie medie E, aflată în limitele $E_0 - E_c$. În această aproximaţie, cunoaşterea mărimii $\psi^A(E)$, reprezentînd secţiunea eficace de producere a radiaţiei caracteristice a elementului A de către un electron de energie E, nu mai este necesară şi ecuaţia (1) se produce la forma simplificată

$$\frac{I'^{A}_{a}}{I'^{A}_{A}} = c_A \frac{R^A_a}{R^A_A} \cdot \frac{\overline{S^A_A}}{\overline{S^A_a}} . \tag{2}$$

Valorile mărimilor R şi S pentru un aliaj pluricomponent pot fi calculate din valorile respectivelor mărimi pentru elementele pure, considerîndu-le aditive :

$$S^A_a = \sum c_i S^A_i , \tag{3}$$

$$R^A_a = \sum c_i R^A_i , \tag{4}$$

unde c_i este fracţia în greutate a elementului i.

Mai multe surse sînt disponibile în literatură pentru mărimile S și R pentru elementele pure. Valorile pentru puterea masică de oprire S se găsesc atît sub formă tabelată, cît și sub formă de reprezentări grafice [6]. În literatură [7], [9]—[11] se găsesc de asemenea publicate „curbe R", care redau factorul de reflexie în diverse forme : R_A^A, $(1-R_A^A)$, sau $\eta_0\,(1-R_A^A)$, în funcție de numărul de ordine Z (la voltaj de accelerare constant) sau în funcție de voltajul de accelerare U_0 (pentru un anumit element cu Z const).

Corecția de absorbție ia în considerare atenuarea radiațiilor X, generate la diverse adîncimi în probă, prin absorbție fotoelectrică pînă la ieșirea lor la suprafața probei. Conform legii absorbției ($I = I_0\,e^{-\mu d}$), proporția atenuării depinde atît de coeficientul de absorbție al materialului probei pentru lungimea de undă a radiației absorbite, cît și de drumul parcurs de fotonii de raze X de la punctul lor de origine pînă la suprafața probei. Rezultă că tratarea matematică a fenomenului necesită cunoașterea funcției de distribuție în adîncime a radiației caracteristice generate, $\varphi\,(\rho z)$, unde ρ este densitatea materialului, iar z grosimea de material prin care electronii sînt transmiși. În termenii funcției de distribuție, intensitatea radiației generate într-un strat de material $d(\rho z)$ aflat la adîncimea z în probă este

$$d\,I_a'^A = c_A\,\varphi_a^A\,(\rho z)\;d\,(\rho z). \tag{5}$$

Intensitatea totală primită de spectrometru într-un unghi solid $d\Omega$ la un unghi de înclinare θ față de suprafața probei (unghiul de emergență în raport cu spectrometrul) poate fi calculată din ecuația (5) prin integrare în raport cu grosimea z și prin luarea în considerare a termenului exponențial care exprimă absorbția în probă, $\exp\,[-(\mu/\rho)_a^A\,\rho z.\,\mathrm{cosec}\,\theta]$. Expresia intensității emise va fi deci

$$I_a^A = \frac{d\Omega}{4\pi}\,c_A \int_0^\infty \varphi_a^A\,(\rho z).\,\exp\,[-(\mu/\rho)_a^A\,\rho z.\,\mathrm{cosec}\,\theta]\;d\,(\rho z). \tag{6}$$

Notînd cu $\varkappa_a^A$ mărimea $(\mu/\rho)_a^A.\mathrm{cosec}\,\theta$ și înlocuind integrala prin transformata Laplace $F_{a_1}^A\,(\varkappa_a^A)$ a funcției de distribuție $\varphi_a^A\,(\rho z)$, și anume

$$F_a^A\,(\varkappa_a^A) = \int_0^\infty \varphi_a^A\,(\rho z)\,\exp\,(-\varkappa_a^A \rho z)\,d(\rho z), \tag{7}$$

intensitatea radiației emise măsurate de contorul spectrometrului devine

$$I_a^A = \frac{d\,\Omega}{4\,\pi}\,c_A\,F_a^A\,(\varkappa_a^A), \tag{8}$$

iar intensitatea relativă în raport cu etalonul de metal pur a radiației primare emise devine

$$\frac{I_a^A}{I_A^A} = c_A.\,\frac{F_a^A\,(\varkappa_a^A)}{F_A^A\,(\varkappa_A^A)}. \tag{9}$$

Introducînd în expresia (9) printr-un artificiu de calcul mărimea $F(0)$, care reprezintă valoarea $F(\varkappa)$ cînd absorbţia devine nulă, intensitatea relativă a radiaţiei primare emise ia forma

$$\frac{I_a^A}{I_A^A} = c_A \frac{F_a^A(0)}{F_A^A(0)} \cdot \frac{f_a^A(\varkappa_a^A)}{f_A^A(\varkappa_A^A)}, \tag{10}$$

unde funcţia nou introdusă $f(\varkappa) = F(\varkappa)/F(0)$ conţine termenii de atenuare a intensităţii. Raportul $f_A^A(\varkappa_A^A)/f_a^A(\varkappa_a^A)$ constituie deci corecţia de absorbţie. Această corecţie poate fi foarte mare, atingînd valori de 100% şi chiar mai mult în cazuri extreme, cum ar fi analiza unui element uşor într-o bază a aliajului constituită din elemente grele puternic absorbante.

Examinarea relaţiei (10), în care raportul mărimilor $f(\varkappa)$ conţine factorul de atenuare prin absorbţie, conduce la concluzia că primii factori din membrul doi reprezintă intensitatea relativă primară generată:

$$c_A \frac{F_a^A(0)}{F_A^A(0)} = \frac{I'^A_a}{I'^A_A}. \tag{11}$$

Identificînd ecuaţia (11) cu ecuaţia (2), rezultă că raportul mărimilor $F(0)$ reprezintă de fapt corecţia de număr atomic.

Comparînd relaţiile (9) şi (10), se observă că se deschid două căi de aplicare a corecţiilor : a) utilizarea ecuaţiei (9) cu aplicarea unei corecţii combinate de absorbţie şi număr de ordine şi b) utilizarea ecuaţiei (10) şi a complementelor ei, ecuaţiile (11) şi (2), ceea ce înseamnă de fapt aplicarea separată a corecţiei de absorbţie şi a corecţiei de număr de ordine. Această a doua cale a fost adoptată în majoritatea metodelor de corecţie propuse pînă în prezent, întrucît obţinerea unor valori de suficientă precizie este mai uşor realizabilă în mod separat pentru corecţia de număr atomic (mărimile S şi R) şi pentru corecţia de absorbţie (mărimea $f(\varkappa)$), decît pentru corecţia combinată (mărimea $F(\varkappa)$).

Corecţia separată de absorbţie necesită cunoaşterea mărimii $f(\varkappa)$. Două modalităţi au fost abordate pînă în prezent pentru obţinerea mărimii $f(\varkappa)$: a) evaluare experimentală prin măsurarea intensităţii radiaţiei caracteristice, emise în funcţie de modificarea unghiului de emergenţă θ, şi b) evaluare teoretică din funcţia de distribuţie în adîncime $\varphi(\rho z)$.

a) Evaluarea experimentală a mărimii $f(\varkappa)$ pentru diverse elemente este rezumată în literatură [2], [12]—[17] sub forma graficelor $f(\varkappa)$ în funcţie de $\varkappa$ pentru diferite valori ale energiei de accelerare E_0. Un alt gen de reprezentare a datelor, propus de Green [12], [17], constă în reprezentarea mărimii $f(\varkappa)$ la valoare constantă a lui $\varkappa$ în funcţie de mărimea $E_0 - E_c$ (diferenţa dintre potenţialul de accelerare al fasciculului de electroni utilizat şi energia critică de excitare a radiaţiei caracteristice). Avantajul acestei reprezentări în funcţie de supravoltajul aplicat în exces peste tensiunea critică de excitare a radiaţiei caracteristice este că duce la curbe $f(\varkappa)$ universale, utilizabile pentru orice element. Aceste curbe, trasate de Green, pot fi utilizate pentru orice element cu $Z < 30$, selecţia

făcîndu-se după excesul de energie $(E_0 - E_c)$ al fasciculului de electroni utilizat. Un test de verificare a corectitudinii valorilor experimentale $f(\varkappa)$ îl oferă reprezentările propuse de Andersen și Wittry [18], în care valorile $f(\varkappa)$ sînt considerate ca funcție a produsului $\varkappa\overline{\rho z}^*$, unde $\overline{\rho z}^*$ reprezintă adîncimea medie efectivă de ionizare, calculabilă din valorile Z, E_0 și E_c.

b) Evaluarea teoretică a mărimii $f(\varkappa)$ implică, în general, o utilizare intensă a calculatoarelor electronice. Curbe $f(\varkappa)$ deduse pe această cale au fost obținute de Bishop[11], Archard și Mulvey [19], [20], Ranzetta și Scott[21].

Mai interesante din punct de vedere practic decît aceste tratări matematice riguroase care implică un volum imens de calcule sînt însă formulele analitice simple bazate pe un tratament matematic simplificat. Dintre acestea, de o largă aplicație se bucură relațiile propuse de Philibert [22], [23]:

$$f(\varkappa) = \frac{1 + h}{(1 + \varkappa/\sigma)\,[1 + h\,(1 + \varkappa/\sigma)]}, \tag{12}$$

unde $h = 1{,}2\ A/Z^2$, valorile acestui parametru fiind tabelate de Philibert pentru elementele pure, iar σ (coeficientul Lenard) este funcție numai de E_0 și este de asemenea tabelat de Philibert. Pentru calculul mărimii $f_a^A(\varkappa_a^A)$ a unui aliaj, Philibert recomandă utilizarea unei valori medii pentru h, corespunzătoare unei valori medii a numărului atomic al aliajului, conform relației

$$\bar{h} = 1{,}2\,\frac{\sum a_i A_i}{\sum a_i Z_i}, \tag{13}$$

unde a_i reprezintă concentrația în procente atomice a elementului i.

În formă tabelată ușor utilizabilă, corecția de absorbție $f_A^A(\varkappa_A^A)/f_a^A(\varkappa_a^A)$, calculată din relațiile lui Philibert, este pusă la dispoziție de Colby [24].

O îmbunătățire a relațiilor lui Philibert este adusă de Duncumb, Shields-Mason și da Casa[8], care propun ca parametrul σ să fie dependent nu numai de E_0 (în speță de voltajul de accelerare utilizat), ci și de E_c (potențialul critic de excitare al radiației caracteristice):

$$\sigma_c = \frac{4{,}5 \cdot 10^5}{E_0^{1{,}65} - E_c^{1{,}65}}. \tag{14}$$

Această modificare ia în considerare faptul că electronii incidenți nu sînt eficace în producerea unei radiații caracteristice în întregul lor domeniu de energii cînd sînt decelerați de la E_0 la 0, ci sînt eficace numai în domeniul de energii de la E_0 pînă la E_c (pînă la potențialul critic de excitare).

O expresie f_1 echivalentă pentru corecția de absorbție $f_A^A(\varkappa_A^A)/f_a^A(\varkappa_a^A)$, dedusă pe baze diferite, este dată de Ilin și Loseva [25]:

$$f_1 = \exp\left[-0{,}194 \cdot 10^{-4}\,(E_0 - E_c)\,(\varkappa_a^A - \varkappa_A^A)\right]. \tag{15}$$

Factorul numeric din corecţia de absorbţie f_1 fiind determinat empiric, relaţia este aplicabilă numai în domeniul acoperit de datele experimentale din care a fost dedusă ($\varkappa \leqslant 1000$).

Surse pentru valorile coeficienţilor masici de absorbţie. Eficacitatea aplicării corecţiilor de absorbţie este condiţionată de precizia valorilor coeficienţilor masici de absorbţie utilizaţi. În literatură există numeroase compilaţii ale valorilor μ/ρ determinate experimental pentru elementele pure la o varietate de lungimi de undă care pot interesa analiza cu microsonda electronică. Întrucît există însă mari discrepanţe între valorile publicate de diverşi autori, este recomandabilă folosirea compilaţiilor în care a fost făcută o selecţie prealabilă a valorilor experimentale μ/ρ pe baza unor criterii de validitate, ca, de exemplu, tabelele de coeficienţi masici de absorbţie publicate de Heinrich [26], de Theisen şi Vollath [27] sau graficul coeficienţlor de absorbţie în domeniul $\lambda = 0{,}6 \ldots 15$ Å şi $Z = 5 \cdots 92$, construit de Kelly [28].

Coeficientul masic de absorbţie al unui aliaj se calculează după regula aditivităţii din valorile corespunzătoare ale componenţilor :

$$(\mu/\rho)_a^A = \Sigma\, c_i\, (\mu/\rho)_i^A. \tag{16}$$

Corecţii combinate de absorbţie şi număr de ordine. Examinarea relaţiei (9) arată că o corecţie unică de absorbţie şi număr de ordine include transformata Laplace $F(\varkappa)$ a funcţiei de distribuţie în adîncime $\varphi(\rho z)$ a radiaţiei caracteristice. Două metode de corecţie combinată au fost propuse, ambele implicînd cunoaşterea funcţiei de distribuţie în adîncime $\varphi(\rho\ z)$.

Borovsky şi Rydnik [29] deduc pe cale teoretică funcţia de distribuţie $\varphi(\rho\ z)$, divizînd fasciculul de electroni într-o componentă care avansează în adîncimea probei şi o altă componentă ce se deplasează în sens retrograd şi calculînd distribuţia după energii şi distribuţia unghiulară medie pentru fiecare componentă. Expresia rezultată pentru $\varphi(\rho\, z)$ necesită integrare numerică. Folosind o aproximaţie simplificată pentru expresia complexă a lui $\varphi\ (\rho\, z)$, Borovsky şi Rydnik deduc următoarea expresie analitică pentru corecţia combinată de absorbţie şi număr de ordine :

$$\left\{\frac{1 + 2\,\eta_{0A}\,[1 - (U_0^A)^{-n}]_A^j}{1 + 2\,\eta_{0a}\,[1 - (U_0^A)^{-n}]_a^j}\right\} \cdot \left\{\frac{1 + k_2\,(E_0)^n\,[1 - (U_0^A)^{-n}]\,(\mu/\rho)_a^A \operatorname{cosec}\theta}{1 + k_2\,(E_0)^n\,[1 - (U_0^A)^{-n}]\,(\mu/\rho)_A^A \operatorname{cosec}\theta}\right\} \tag{17}$$

unde $n = 1{,}62$; $j = 1{,}5\ \ n/\log_{10} Z$; $k_2 = 3{,}33 \cdot 10^{-6}$ (cînd E este în keV şi z în cm) ; $\eta_{0a} = \Sigma c_i\, \eta_{0i}$; $j_a = \Sigma c_i\, j_i$.

A doua metodă de corecţie combinată de absorbţie şi număr de ordine este de dată foarte recentă şi a fost elaborată de Büchner şi Pitsch [30], [31] pe o bază principial diferită de a celorlalte metode de corecţie. Pornind de la faptul că metodele de corecţie deduse pe baze pur teoretice implică presupuneri simplificatoare pentru a fi aduse la forme matematice tratabile practic şi că aceste aproximaţii le limitează aria de aplicabilitate, Büchner şi Pitsch adoptă o cale inversă, deducînd corecţia pe baze experimentale. Prin măsurători experimentale adecvate este determinată funcţia de distribuţie în adîncime $\varphi(\rho z)$ în funcţie de

toți parametrii care o influențează: U_0 (voltajul de accelerare a fasciculului electronic), U_c (voltajul critic de excitare al radiației caracteristice), Z (numărul de ordine mediu al probei) și ρz. Prin integrarea funcției $\varphi(U_0, U_c, Z, \rho z)$ în raport cu ρz și luînd în considerare absorbția în probă a radiației caracteristice generate, este obținută o funcție $f(\varkappa/a, Z)$, care este proporțională cu intensitatea totală emisă de probă. Parametrul formal a, dependent de supravoltajul aplicat în exces peste voltajul critic de excitare pentru toate radiațiile caracteristice ce pot prezenta interes în analiza cu microsonda electronică, este tabelat [31]. Forma finală a corecției combinate de absorbție și număr de ordine este

$$\frac{I_a^A}{I_A^A} = c_A \cdot \frac{[f(\varkappa/a, Z)/(185-Z)]_a^A}{[f(\varkappa/a, Z)/(185-Z)]_A^A}. \tag{18}$$

Valorile funcției de corecție $f(\varkappa/a, Z)/(185-Z)$, obținute la un calculator electronic, sînt prezentate atît sub formă grafică [31], cît și tabelate [32], în funcție de $\varkappa/a$ și Z. Întrucît la calcularea funcției $f(\varkappa/a, Z)/(185-Z)$ au fost folosite valorile μ/ρ publicate de Heinrich [26], metoda de corecție este aplicabilă cu folosirea valorilor coeficienților masici de absorbție din această sursă. Pentru aliaj, mărimile $\varkappa$ și Z sînt calculate aditiv din valorile corespunzătoare ale componenților, conform relațiilor

$$\varkappa = \text{cosec. } \theta \; \Sigma \, c_i \; (\mu/\rho)_i \,, \tag{19}$$

$$Z^2 = \Sigma \, a_i \; Z^2{}_i \,. \tag{20}$$

Corecția de fluorescență ia în considerare faptul că intensitatea măsurată cuprinde nu numai intensitatea primară, ci și pe cea fluorescentă, stimulată de acea parte a spectrului emis de probă care are energie mai mare decît potențialul critic de excitare al radiației caracteristice analizate. La fluorescență pot contribui atît alte radiații caracteristice, cît și radiațiile din fondul continuu emis de probă.

Corecția de fluorescență caracteristică se efectuează multiplicînd intensitatea relativă emisă I_a^A/I_A^A cu factorul de corecție $(1 + I_{fa}^A/I_a^A)^{-1}$, unde I_{fa}^A este intensitatea radiației caracteristice a elementului A excitată prin fluorescență de radiația caracteristică a elementului B.

Corecția de fluorescență caracteristică poate avea valori pînă la 10—20% dacă elementul A absoarbe puternic radiația B și dacă B predomină în probă, însă în restul cazurilor această corecție este mică sau chiar neglijabilă.

Pornind de la lucrările inițiale ale lui Castaing [1], Reed [33] ajunge la o expresie care se bucură de o largă aplicabilitate a corecției de fluorescență caracteristică, bazată pe simplificări care nu afectează dăunător precizia:

$$\frac{I_{fa}}{I_a^A} = 0{,}5 \, P_{ij} c_B \frac{r_A - 1}{r_A} \omega(B) \frac{A_A}{A_B} \left[\frac{U_0^B - 1}{U_0^A - 1}\right]^{1{,}67} \cdot \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A^B}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_a^B} \cdot$$

$$\cdot \left[\frac{\ln(1+u)}{u} + \frac{\ln(1+v)}{v}\right], \tag{21}$$

unde

$u = [(\mu/\rho)_a^A \text{ cosec } \theta]/(\mu/\rho)_a^B$,
$v = \sigma/(\mu/\rho)_a^A$,
σ = coeficientul Lenard.

Relaţia este aplicabilă tuturor tipurilor de fluorescenţă ($K-K$, $L-L$, $K-L$, $L-K$), prin substituirea valorii corespunzătoare pentru constanta P_{ij} ($P_{KK} = P_{LL} = 1$; $P_{KL} = 0{,}24$ şi $P_{LK} = 4{,}2$). Cele trei funcţii care apar în relaţia (21) sînt fie tabelate, fie prezentate sub formă de grafice în lucrarea lui Reed pentru uşurarea calculelor.

Din aplicarea relaţiilor propuse, Reed conchide că, la utilizarea în analiză a radiaţiei K_α (care serveşte la dozarea elementelor cu $Z = 11 \ldots \sim 34$), corecţia de fluorescenţă caracteristică este aproape totdeauna neglijabilă pentru elementele uşoare ($Z = 11 \ldots \sim 18$). La utilizarea în analiză a radiaţiei L_α, corecţia este rareori demnă de luat în seamă pentru elementele cu $Z < 50$.

Într-o formă foarte comodă de aplicat este propusă de Colby [24] corecţia de fluorescenţă caracteristică elaborată de Wittry [34], aplicabilă pentru tipul de fluorescenţă $K-K$:

$$I_{fa}^A = G_1 \cdot G_2 \cdot G_3 \cdot I_a^A, \tag{22}$$

factorii G_1, G_2 şi G_3 fiind tabelaţi de Colby [24] în formă adaptabilă pentru diverse condiţii experimentale utilizate (natură şi proporţie a elementelor componente ale probei, tensiune de accelerare a fasciculului de electroni U_0, unghi de emergenţă θ).

Corecţia de fluorescenţă continuă este, în general, foarte mică, aşa cum reiese din aplicarea ei la un mare număr de cazuri de către Springer [35] ; în majoritatea cazurilor, ea este mai mică de 1%, în rare cazuri atingind cifra de 4%. În forma propusă de Springer [35] pe baza lucrărilor lui Reed [33] şi Green [12], corecţia de fluorescenţă continuă este calculabilă cu relaţia

$$\frac{I_{fca}^A}{I_a^A} = 4{,}34 \cdot 10^{-6} \frac{r_A - 1}{r_A} A \, \bar{Z} \, E_c \frac{\mu_A^K}{\mu_a^K} fn\,(g_K, U_0), \tag{23}$$

cu

$$fn\,(g_K, U_0) = \frac{1}{U_0 \ln U_0 - U_0 + 1} \cdot \int_0^{U_0} \frac{U_0 - U}{U} \frac{\ln (1 + g_K U^3)}{g_K U^3} \, dU, \tag{24}$$

unde $g_K = \mu_a^A/\mu_a^K \cdot \text{cosec } \theta$.

Valorile μ^K pentru elementele chimice uzuale sînt tabelate de Springer, care dă de asemenea rezultatul integrării relaţiei (24).

O observaţie se impune în problema fluorescenţei, cînd proba constă dintr-un aliaj plurifazic eterogen. Pentru ca rezultatele analizei punctuale cu microsonda electronică să fie corecte, este necesar ca proba să fie omogenă la scara microvolumului de material în care are loc excitarea radiaţiilor X. În absenţa unor efecte importante de fluorescenţă, omoge-

nitatea trebuie să fie asigurată în volumul în care pătrund electronii incidenți, generatori ai radiației X primare (cîțiva microni). Dacă însă efectele de fluorescență sînt importante, pretențiile de omogenitate devin mai severe, întrucît fotonii de raze X pătrund mult mai adînc decît electronii, pe distanțe de ordinul a 100 μ, ceea ce face ca neomogenitățile prezente într-un asemenea volum (particule secundare, gradienți de concentrație abrupți) să aducă prin fluorescență o contribuție la radiația măsurată care să falsifice rezultatul analizei.

Varietatea metodelor de corecție propuse în literatură sînt comparate critic prin aplicarea lor la aceleași date experimentale într-o serie de lucrări de sinteză [4], [37], [38]. Concluzia acestor comparații este că modalitatea optimă de a aprecia precizia pe care o anumită metodă de corecție o poate asigura este verificarea concretă pe probe omogene de compoziție chimică cunoscută. Un asemenea studiu experimental l-am întreprins în prezenta lucrare.

2. AUTOMATIZAREA ANALIZEI CU MICROSONDA ELECTRONICĂ

Utilizarea unui calculator electronic cuplat cu microsonda electronică poate servi la rezolvarea a două serii de probleme.

a) Efectuarea rapidă și precisă a unui mare volum de calcule. Aceste calcule se referă la efectuarea corecției de timp mort și a corecției de fond pentru intensitățile măsurate și obținerea intensității relative I_a^A/I_A^A. Volumul de calcule este și mai important în etapa următoare a deducerii concentrației c_A din intensitatea relativă măsurată I_a^A/I_A^A, prin aplicarea corecțiilor de număr atomic, de absorbție și de fluorescență. Amploarea calculelor este o consecință nu numai a complexității expresiilor corecțiilor, care au fost examinate în capitolul precedent, dar mai ales a faptului că aplicarea corecțiilor implică repetarea calculelor într-un număr de etape de aproximații succesive din ce în ce mai exacte pînă la obținerea unei valori constante pentru c_A. Aceste etape de aproximații succesive sînt impuse de faptul că o serie de parametri care intră în expresiile de corecție (număr de ordine mediu al probei, coeficient masic de absorbție al probei, putere masică de oprire, factor de reflexie etc.) sînt funcție de compoziția probei.

Preluarea acestui volum de calcule de către calculatorul electronic cuplat cu microsonda electronică contribuie atît la scurtarea timpului de analiză, dînd posibilitatea efectuării unui număr mare de analize de rutină, cît și la eliminarea posibilităților erorilor umane de calcul.

În aprecierea oportunității utilizării calculatoarelor electronice în conjuncție cu microsonda electronică trebuie făcută însă observația că chiar cele mai riguroase și mai complexe metode de corecție aplicate ireproșabil nu pot reduce eroarea analizei sub limita erorii cu care a fost măsurată intensitatea relativă, mărime care constituie baza experimemtală de pornire pentru întreaga suită de calcule. Privind lucrurile din acest punct de vedere, în momentul actual utilizarea dispozitivelor electronice de automatizare a analizei cu microsonda electronică nu a rezolvat încă, după aprecierea competentă a lui Beaman [36], problema reglării factorilor capabili să asigure o înaltă calitate datelor experimentale primare :

focalizarea şi menţinerea focalizării fasciculului electronic pe durata analizei, schimbarea potenţialului de accelerare în condiţiile menţinerii focalizării, autocorectarea diverselor instabilităţi instrumentale (curent echivalent fluxului de electroni, voltaj de accelerare a fasciculului de electroni, lungimea de undă măsurată de contorul spectrometrului).

b) A doua direcţie în care utilizarea unui calculator electronic măreşte potenţialul informaţional al microsondei electronice este evaluarea cantitativă a informaţiilor structurale pe care le furnizează microscopul electronic-scanning al instalaţiei. Principalele date de metalografie cantitativă (fracţiunea în volum a particulelor unei anumite faze, dimensiunea medie a particulelor, distribuţia particulelor după dimensiuni etc.) pot fi obţinute pe această cale şi, ceea ce este foarte important, aceste date structurale pot fi corelate cu informaţiile asupra compoziţiei furnizate de microsonda electronică pe baza analizei prin spectroscopie de raze X cu emisie directă.

3. REZULTATE EXPERIMENTALE

În lucrările noastre, condiţiile optime de verificare a preciziei metodelor de corecţie ne-au fost oferite de straturile superficiale formate prin difuzie cu reacţie, care conducea la formarea de compuşi intermetalici de stoechiometrie definită. Un asemenea caz îl constituia metalizarea cu siliciu a molibdenului, pe care am experimentat-o în lucrările noastre prin depunere electrolitică a siliciului dintr-un electrolit de fluosilicat de sodiu dizolvat într-un amestec eutectic de fluoruri alcaline topite, scopul tratamentului fiind de a crea la suprafaţa molibdenului un strat de protecţie rezistent la oxidare. În sistemul Mo—Si, diagrama de echilibru [39] indică posibilitatea formării a trei siliciuri, şi anume $MoSi_2$, Mo_3Si_2 şi Mo_3Si, rezistenţa la oxidare a lor nefiind aceeaşi.

Analiza prin difracţia razelor X a stratului silicizat al probei a pus în evidenţă un model de difracţie în deplină concordanţă cu distanţele interplanare d indicate de fişa 6—0681 din fişele ASTM, corespunzînd substanţei $MoSi_2$. Acest rezultat era deosebit de interesant din punctul de vedere al tratamentului de silicizare a molibdenului aplicat de noi, întrucît disiliciura $MoSi_2$ este considerată ca asigurînd molibdenului protecţia optimă contra oxidării, fiind superioară din acest punct de vedere celorlalţi compuşi ai molibdenului cu siliciul.

Din punct de vedere al analizei cantitative prin spectroscopie de raze X cu emisie directă, formarea stratului de $MoSi_2$ ne-a dat posibilitatea să verificăm metodele de corecţie necesare pe un material omogen de compoziţie chimică cunoscută.

Datorită apariţiei sale recente, metoda de corecţie combinată, propusă de Büchner şi Pitsch [31], nu a fost inclusă în sintezele critice comparative efectuate asupra metodelor de corecţie [4], [38]. Întrucît, aşa cum rezultă din analiza pe care am făcut-o în capitolele precedente, metoda lui Büchner şi Pitsch este dedusă pe o bază principial nouă, am considerat utilă verificarea ei pe probele noastre de stoechiometrie determinată.

În lucrările noastre experimentale am urmărit să verificăm eficacitatea corecţiei nu numai pe baza coincidenţei rezultatului corectat al

analizei cu compoziția stoechiometrică a probei, ci și pe o a doua cale, vizînd independența rezultatului analizei de condițiile instrumentale, în speță de voltajul de accelerare al fasciculului electronic U_0. În acest scop, determinările noastre experimentale au cuprins efectuarea analizei punctuale prin spectroscopie de raze X cu emisie directă în aceeași zonă din stratul silicizat al probei la diverse valori ale voltajului de accelerare a fasciculului de electroni incidenți.

Așa cum se observă în figura 1, în care sînt prezentate rezultatele determinării conținutului de molibden în stratul silicizat la probei, intensitatea relativă I_a^A / I_A^A necorectată indică pentru același punct al probei o concentrație variabilă, dependentă puternic de voltajul de accelerare utilizat (curba plină din partea de jos a figurii 1). În același timp, pentru

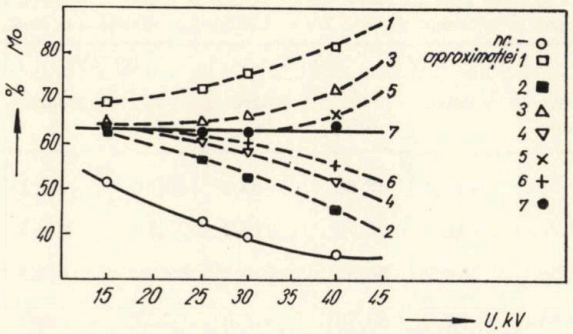


Fig. 1. — Concentrația molibdenului într-un punct al stratului de $MoSi_2$, analizat prin spectroscopie de raze X cu emisie directă, în funcție de voltajul de accelerare a fasciculului electronic; rezultatele corecțiilor de număr de ordine și absorbție.

toate valorile voltajului de accelerare utilizat, concentrația necorectată este inferioară concentrației molibdenului în disiliciura $MoSi_2$ (63 %g Mo, reprezentată prin orizontala plină în figura 1).

Aplicarea corecției combinate de număr de ordine și absorbție, relațiile (18)—(20), a implicat repetarea corecției într-o serie de aproximații succesive pentru obținerea unor valori din ce în ce mai exacte pentru coeficientul masic de absorbție și pentru numărul de ordine mediu al probei (19) și (20). Parametrul a din relația (18), fiind independent de compoziția probei și dependent numai de supravoltajul aplicat în exces peste tensiunea critică de excitare a radiației caracteristice, nu a necesitat calcule de aproximații succesive. Radiațiile caracteristice pe care le-am utilizat în analiză au fost MoL_α ($\lambda = 5{,}406$ Å; $U_c = 2{,}532$ kV) și SiK_α ($\lambda = 7{,}126$ Å; $U_c = 1{,}837$ kV). În calcule am utilizat valorile coeficienților masici de absorbție din lucrarea lui Heinrich [26], indicați în tabela 1.

Tabela 1

Valorile coeficienților masici de absorbție μ/ρ $\left(\frac{cm^2}{g}\right)$

Lungimea de undă a radiației caracteristice, A°	Element absorbant	
	Si	Mo
7,126 (Si K_α)	327,9	1493
5,406 (Mo L_α)	1982,6	728

O estimare prealabilă a corecţiei de fluorescenţă, după metoda lui Reed [33], ne-a arătat că pentru cazul studiat valoarea ei este neglijabilă.

Aplicarea corecţiei combinate de număr de ordine şi absorbţie într-o serie de aproximaţii succesive din ce în ce mai exacte a condus la valori ale concentraţiei din ce în ce mai apropiate de procentul de molibden din disiliciura $MoSi_2$ (curbele punctate din figura 1) şi, în ultimă instanţă, la o valoare independentă de condiţiile analizei şi în foarte bună concordanţă cu conţinutul stoechiometric al compusului analizat (orizontala plină din figura 1).

Aşa cum rezultă din tabela 2, în care sînt rezumate rezultatele calculelor de corecţie aplicate, metoda de corecţie propusă de Büchner

Tabela 2

Rezultatele aplicării corecţiei combinate de număr de ordine şi absorbţie la analiza prin spectroscopie de raze X a conţinutului de molibden în $MoSi_2$

U_0	15 kV		25 kV		30 kV		40 kV	
Ordinul corecţiei	% Mo	eroare %	% Mo	eroare %	% Mo	eroare %	% Mo	eroare %
Necorectat	51,22	−18,6	42,68	−32,2	39,56	−37,2	35,38	−43,8
1	69,27	+10,0	72,58	+15,2	75,82	+20,3	81,25	+29,0
2	62,56	−0,7	56,51	−10,3	52,99	−15,9	45,68	−27,5
3	64,85	+2,9	64,79	+2,8	66,27	+5,2	71,98	+14,3
4	63,98	+1,6	60,52	−3,9	58,36	−7,4	51,96	−17,5
5	64,37	+2,2	62,76	−0,4	63,42	+0,7	66,83	+6,1
6	64,28	+2,0	61,59	−2,2	60,36	−4,2	55,61	−11,7
7	64,28	+2,0	62,23	−1,2	62,23	−1,2	63,99	+1,6

şi Pitsch este foarte eficace, ea reuşind să reducă eroarea de la valori iniţiale foarte mari (−19%...−44%) pînă la valori corespunzătoare

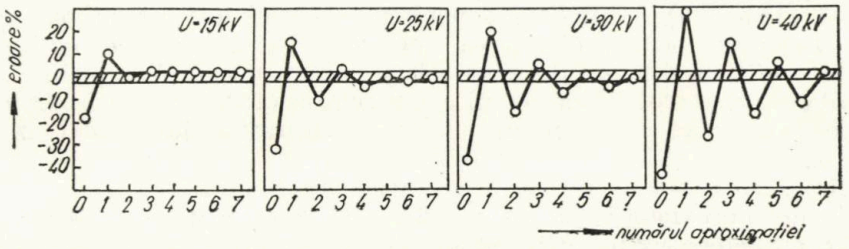


Fig. 2. — Variaţia erorii concentraţiei molibdenului în funcţie de numărul de aproximaţii succesive aplicate în cursul corecţiei combinate de număr de ordine şi absorbţie pentru diverse tensiuni de accelerare a fasciculului electronic.

unei bune precizii. Eroarea concentraţiei de molibden corectate finale în raport cu conţinutul stoechiometric de molibden în $MoSi_2$ este în limitele ±2% (banda haşurată din figura 2).

Examinarea atentă a rezultatelor din tabela 2 arată că în cursul aplicării corecțiilor valoarea concentrației execută oscilații în jurul concentrației reale. Aceasta ne-a sugerat o anumită posibilitate de simplificare a calculului prin luarea în considerare a concentrației medii între două aproximații succesive. Reprezentarea în acest mod a rezultatelor corecțiilor este făcută în figura 3, din care se observă că în cazul studiat,

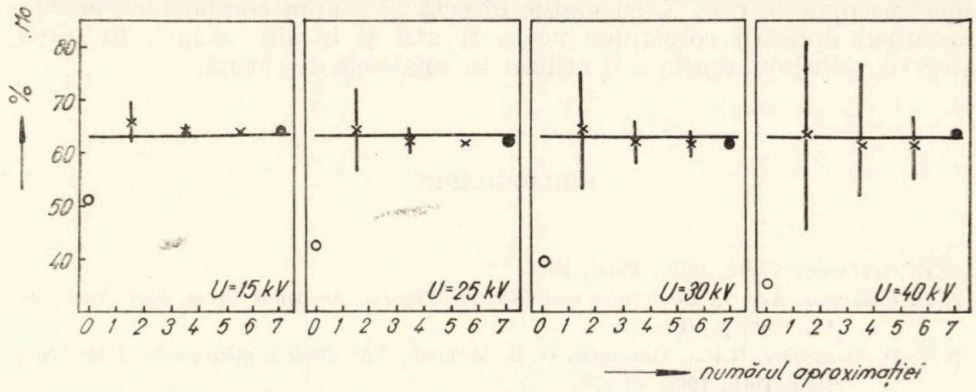


Fig. 3. — Concentrația medie între două aproximații succesive (×) în funcție de ordinul corecției pentru diverse tensiuni de accelerare a fasciculului electronic.

pentru toate valorile voltajului de accelerare a fasciculului de electroni, valoarea medie a două corecții succesive constituie o bună aproximație a concentrației reale.

Același fapt poate fi constatat în figura 4, unde se observă că erorile concentrației medii între două aproximații succesive se încadrează destul de bine în banda de valori $\pm 2\%$.

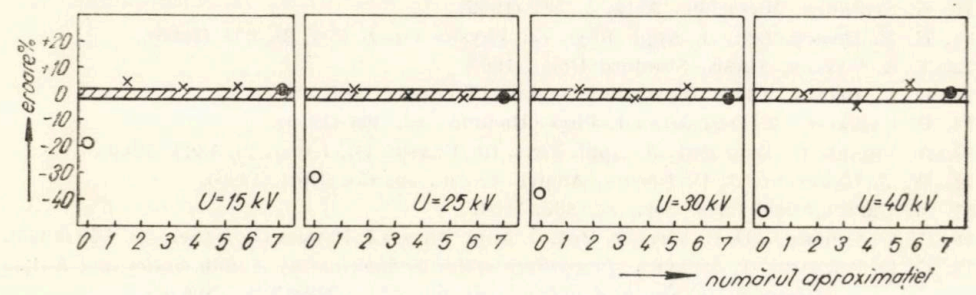


Fig. 4. — Eroarea concentrației medii între două aproximații succesive pentru diverse tensiun de accelerare a fasciculului electronic.

Examinarea comportării erorii pe parcursul aplicării corecțiilor (fig. 2) ne-a permis să tragem unele concluzii. Eroarea scade pe măsură ce se mărește numărul de aproximații succesive aplicate, dar fenomenul este influențat de valoarea voltajului de accelerare a fasciculului de electroni, sau, mai corect, de valoarea supravoltajului aplicat în exces peste tensiunea critică de excitare a radiației caracteristice analizate. La valori mici ale supravoltajului se poate observa din figura 2 nu numai că eroarea

inițială a concentrației necorectate este mai mică, ci și faptul că eroarea intră mai rapid în limite acceptabile. Putem deci conchide, cel puțin pentru cazul studiat, că este avantajoasă efectuarea analizei cantitative la valori scăzute ale voltajului de accelerare a fasciculului de electroni.

Un studiu prealabil al influenței supravoltajului de accelerare a fasciculului de electroni asupra compoziției indicate de analiza prin spectroscopie de raze X cu emisie directă și asupra comportării erorilor în cursul aplicării corecțiilor poate fi util și în alte cazuri, în scopul alegerii voltajului optim a fi utilizat în analizele de rutină.

BIBLIOGRAFIE

1. R. Castaing, *Thèse*, Univ. Paris, 1951.
2. R. Castaing, *Adv. in Electronics and Electron Physics*, Academic Press, New York, vol. 13, 1960, p. 317.
3. T. D. Mckinley, K.F.J. Heinrich, D. B. Wittry, *The Electron microprobe*, John Wiley, New York, 1966, p. 378.
4. P. M. Martin, D. M. Poole, *Metals and Materials and Metallurgical Reviews*, *5 (3)*, 19 (1971).
5. G. V. T. Ranzetta, V. D. Scott, Brit. J. Appl. Phys., *18*, 1403 (1967).
6. D. M. Poole, P. M. Thomas, J. Inst. Metals, *90*, 228 (1961—1962).
7. P. M. Thomas, Brit. J. Appl. Phys., *14*, 397 (1963).
8. P. Duncumb, P. K. Shields-Mason, C. Da Casa, *Proceedings of the V-th Intern. Congress on X-Ray Optics and Microanalysis (Tübingen, 1969)*, Springer-Verlag, Berlin, 1969.
9. M. Green, Thesis, Univ. Cambridge, 1962.
10. G. Springer, Microchim. Acta, *3*, 587 (1966).
11. H. E. Bishop, Brit. J. Appl. Phys. (J. Physics D), *1*, (Ser. 2), 673 (1968).
12. T. A. Taylor, Thesis, Stanford Univ., 1965.
13. D. B. Brown, Thesis, Massachusetts Inst. Technol., 1965.
14. R. Castaing, J. Descamps, J. Phys. Radium, *16*, 304 (1955).
15. A. Vignes, G. Dez, Brit. J. Appl. Phys. (J. Physics D), *1* (Ser. 2), 1309 (1968).
16. W. J. Campbell, J. D. Brown, Analyt. Chem., *40*, (5), 346R (1968).
17. M. Green, Proc. Phys. Soc., *83*, 435, 1964.
18. C. A. Andersen, D. B. Wittry, Brit. J. Appl. Phys. (J. Physics D), *1* (Ser. 2), 529 (1968).
19. G. D. Archard, T. Mulvey, *Proceedings of the Symposium on X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis (Stanford, 1962)*, Academic Press, New York, 1963, p. 393.
20. G. D. Archard, T. Mulvey, Brit. J. Appl. Phys., 14 *(10)*, 626 (1963).
21. G. V. T. Ranzetta , V. D. Scott, UKAEA Rep. (AWRE 0—28/67).
22. J. Philibert, *Microanalyseur à sonde électronique ; remarques sur les calculs de correction* (Rep. Institut de Recherches de la Siderurgie, Saint-Germain-en-Laye, France, 1961).
23. J. Philibert, *Electron Probe Microanalysis* (Special Tech. Publ. 339), Philadelphia PA (ASTM), 1963, p. 3.
24. Ref. [3], p. 95.
25. N. P. Ilin, L. E. Loseva, Ind,. Lab., *32* (*5*), 664 (1966).
26. Ref. [3], p. 296.

27. R. THEISEN, D. VOLLATH, *Tabellen der Massenschwächungskoeffizienten von Röntgenlinien*, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1967.
28. T. K. KELLY, Trans. Inst. Min. Met. (B), *75* 59 (1966).
29. I. B. BOROVSKY, V. J. RYDNIK, ref. 31 în lucrarea [4].
30. A. R. BÜCHNER, W. PITSCH, Z. Metallkunde, *62 (5)*, 392 (1971).
31. A. R. BÜCHNER, W. PITSCH, Z. Metallkunde, *63 (7)*, 398 (1972).
32. A. R. BÜCHNER, W. WEPNER, Archiv Eisenhüttenwesen, *42 (8)*, 565 (1971).
33. S. J. B. REED, Brit. J. Appl. Phys., *16*, 913 (1965).
34. D. B. WITTRY, Univ. S. California Eng. Centre Rep. (84204), 1962.
35. G. SPRINGER, Neue Jahrbuch Mineral Abhandl., *106 (3)*, 241 (1967).
36. D. R. BEAMAN, J. A. ISASI, *Materials Research and Standards*, 1971, p. 8.
37. Ref. [3], p. 269.
38. D. R. BEAMAN, Analyt. Chem., *39 (4)*, 418 (1967).
39. M. HANSEN, K. ANDERKO, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1961.

INFLUENȚA STĂRII DE TENSIUNE ȘI DE DEFORMARE ASUPRA PROCESULUI DE AMORSARE ȘI DEZVOLTARE A RUPERII MICROSCOPICE LA OȚEIURI CU CONȚINUT SCĂZUT DE CARBON

VOICU SAFTA

În strînsă corelație cu distribuția deformațiilor specifice locale maxime din secțiunea de rupere a probelor cu concentratori de tensiune, în stadiile avansate ale procesului deformației plastice — pentru care se dă relația stabilită teoretic și confirmată experimental — au fost cercetate principalele aspecte fenomenologice ale amorsării și dezvoltării ruperii în condițiile unor stări triaxiale de solicitare. Sintetizarea proceselor de localizare a ruperii în funcție de valoarea coeficientului de concentrare a tensiunii a permis enunțarea a două mecanisme de rupere principial diferite și stabilirea zonei lor de interferență.

1. CONSIDERAȚII GENERALE

Experiența arată că ruperea prin solicitări mecanice a metalelor în general și a oțelurilor carbon nealiate în special este precedată de o serie de fenomene legate de pierderea stabilității prin localizarea deformațiilor plastice în volume din ce în ce mai mici, apariția gîtuirii, nuclearea și, în final, dezvoltarea ireversibilă a amorselor de rupere. Ele sînt însoțite în diferitele faze ale deformării plastice de procese secundare, dintre care se menționează accentuarea anizotropiei mecanice, fragmentarea granulației la nivel microscopic și producerea unor variații de densitate la nivel macroscopic. Majoritatea acestor fenomene sînt strîns condiționate de posibilitățile de deformare a metalului în zona de referință, depinzînd, prin urmare, de starea de tensiune și de deformare și mai cu seamă de evoluția acestor stări în desfășurarea procesului de deformare plastică. Problema se complică în cazul stărilor complexe de tensiune considerate în lucrare, unde peste multitudinea factorilor amintiți se suprapun procesele de interacționare și de cumulare a efectelor pe direcțiile principale de solicitare.

În contextul prezentat, lucrarea își propune abordarea și interpretarea principalelor aspecte fenomenologice observate în legătură cu for-

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 2, p.181—187, 1973

marea şi cu dezvoltarea ruperii în condiţiile stării triaxiale de solicitare, materializate cu ajutorul unor concentratori de tensiune circumferenţiali de profil în formă de V.

Dacă pentru cazul particular al probelor netede ($\alpha_K = 1{,}0$) au fost întreprinse o serie de cercetări [1]—[7] în acest domeniu, pentru cazurile $\alpha_K > 1{,}0$ se cunosc, dimpotrivă, foarte puţine lucrări [8], [9], limitate în plus din punctul de vedere al valorilor coeficientului teoretic de concentrare α_K şi necorelate cu distribuţiile reale ale tensiunilor şi deformaţiilor plastice din fazele premergătoare ruperii.

2. DISTRIBUŢIA DEFORMAŢIILOR PLASTICE LOCALE LA VÎRFUL CONCENTRATORULUI

În lucrări anterioare [10] s-a demonstrat că repartiţia deformaţiei plastice locale maxime în secţiunea minimă a concentratorilor de tensiune spaţiali, prin care se induc stări de solicitare de tipul $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3 > 0$, poate fi exprimată cu o bună aproximaţie de relaţia

$$\varepsilon_{L_p} = \varepsilon_n \left[\frac{\alpha_{K\ \max}}{1 + c\,(k \cdot \lambda)} \right]^{\frac{2}{m+1}},$$

în care

ε_{L_p} este deformaţia specifică locală longitudinală,

ε_n — deformaţia specifică nominală,

α_K — coeficientul teoretic de concentrare,

k — coeficient de formă, $k = \dfrac{a}{\rho}$,

λ — coeficient de poziţie, $\lambda = \dfrac{a-r}{a}$,

c — constantă dependentă de intensitatea concentrării tensiunii şi de gradul de deformare [10],

m — coeficientul de ecruisare al materialului,

ψ — contracţia momentană, $\psi = \dfrac{S_0 - S}{S_0}$,

S_0, S — aria secţiunii iniţiale, respectiv aria secţiunii momentane.

Determinări experimentale efective bazate pe măsurarea sub microscop a dimensiunilor constituenţilor feritici pe direcţiile principale de solicitare [10], [11] au confirmat o bună concordanţă cu teoria, aşa

cum rezultă din figura 1, în cazurile cînd $\alpha_K > 2{,}5$, punctele obținute plasîndu-se de o parte și de alta a dreptei înclinate la 45°, într-un cîmp de dispersie relativ restrîns.

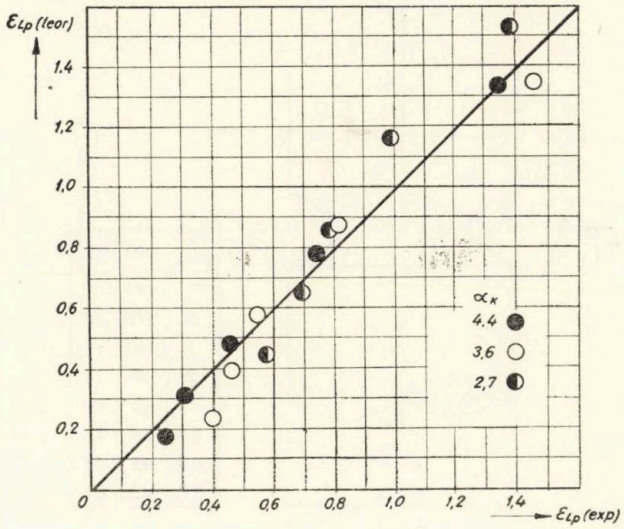


Fig. 1. — Compararea rezultatelor teoretice și experimentale privind determinarea deformațiilor specifice longitudinale.

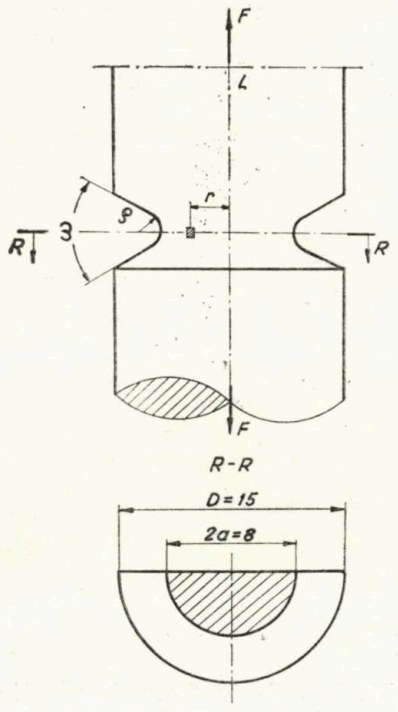
3. METODOLOGIA CERCETĂRILOR EXPERIMENTALE

Cercetările experimentale au avut la bază probe deformate plastic prin solicitări de tracțiune statică, oprite în diferite faze ψ/Z *$<1{,}0$ și secționate într-un plan diametral longitudinal (fig. 2). Pentru asigurarea unei game cît mai largi de variație a gradului de triaxialitate a stării de tensiune, s-au folosit opt concentratori diferiți, plasați într-un cîmp de maximă uzanță. Parametrii geometrici sînt indicați în figura 2, fiind determinați din condiția de echivalență a profilului V cu profilul hiperbolic (teoretic). Deși s-a demonstrat că la oțelurile ductile coeficientul de formă $k = a/\rho$ depinde substanțial de gradul de deformare [12], pentru referirile de-a lungul lucrării s-au folosit valorile teoretice ale coeficientului de concentrare, calculate după [13].

Dificultățile provocate de necesitatea opririi procesului de deformare în stadiile formării fisurilor și în special la valori $\psi/Z > 0{,}9$ au fost soluționate prin descărcare cu comandă hidraulică, respectiv cu ajutorul unui dispozitiv special de descărcare a solicitării probei pe doi tiranți [14]. În acest mod s-au reușit opriri în faze de deformare pînă la valori $\psi/Z = 0{,}97$. Greutățile asociate depistării localizării amorselor de rupere din secțiunea minimă a probelor au fost rezolvate parțial prin repetarea sistematică a operațiilor de secționare și pregătire metalografică în cîte 2—4 plane longitudinale succesive din proximitatea planului axial. În vederea

* Z reprezintă contracția corespunzătoare ruperii.

măririi concludenţei investigaţiilor s-au examinat cîte 5—10 probe de fiecare concentrator studiat. Metodologia aplicată a permis detectarea unor amorse de fisură pînă la 0,005 mm.



ρ mm	ω°	α_K
∞	180	1,0
8	130	1,2
3	100	1,5
2	90	1,7
1	75	2,2
0,6	60	2,7
0,3	45	3,6
0,2	40	4,4

Fig. 2. — Parametrii geometrici ai concentratorilor de tensiune utilizaţi.

4. OBSERVAŢII MICROSCOPICE ASUPRA LOCALIZĂRII AMORSELOR DE RUPERE

Cercetările se referă la zona secţiunii minime a probelor deformate plastic la nivelul care precedă ruperea macroscopică, ceea ce, în general, corespunde unor valori $\psi/Z = 0{,}92 \ldots 0{,}97$.

La probele avînd în stadiu iniţial $\alpha_K = 1{,}0$ s-au observat mai multe cazuri de fisurare interioară, toate fiind localizate în zona axială. În figura 3 se prezintă spre exemplificare fotografia unei zone de fisurare formată, după cum se poate vedea, prin unirea unor cavităţi de dimensiuni comparabile cu dimensiunea constituentului de bază. Lungimea fisurii este de aproximativ 0,230 mm.

La probele avînd $\alpha_K = 1$, 2; 1,5; 1,7 şi 2,2 s-au pus în evidenţă nuclee de fisuri sub formă de cavităţi formate şi în curs de formare, plasate într-o zonă a secţiunii minime cuprinsă între axă şi 1,8—2,0 mm distanţă de vîrful concentratorului (fig. 4).

La probele avînd $\alpha_K = 2{,}7$ s-au observat atît cavităţi interioare şi chiar fisuri interne în zona axială, cît şi fisuri marginale (fig. 5).

Fig. 3. — Coalescență de cavități plasate în axa probei cu $\alpha_K = 1{,}0$, $\times$ 500.

Fig. 4. — Cavități la proba cu $\alpha_K = 1{,}7$, $\times$ 250.

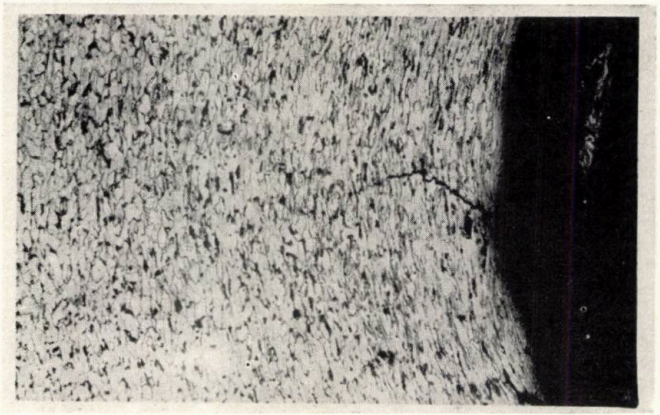


Fig. 5. — Fisură de margine la proba cu $\alpha_K = 2{,}7$, $\times$ 60.

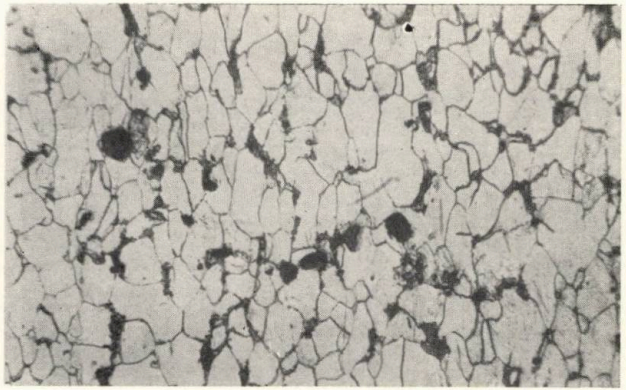


Fig. 6. — Cavități în zona axială a probei cu $\alpha_K = 3{,}6$, $\times$ 250.

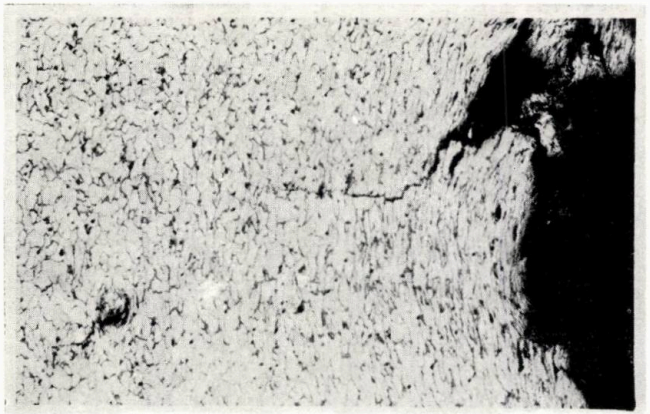


Fig. 7. — Fisură de margine la proba cu $\alpha_K = 3{,}6$, $\times$ 60.

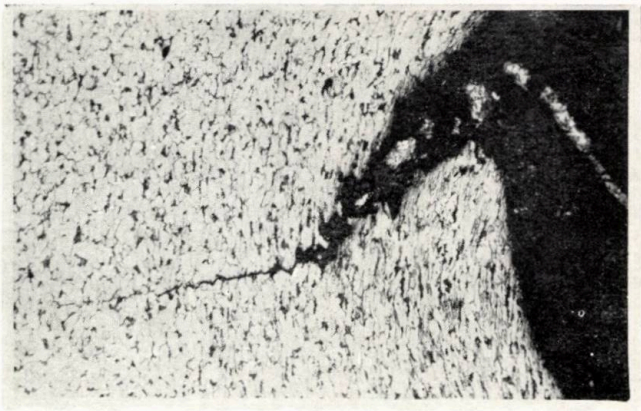
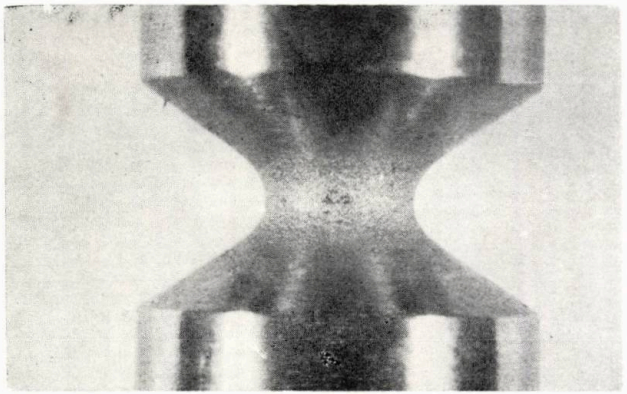
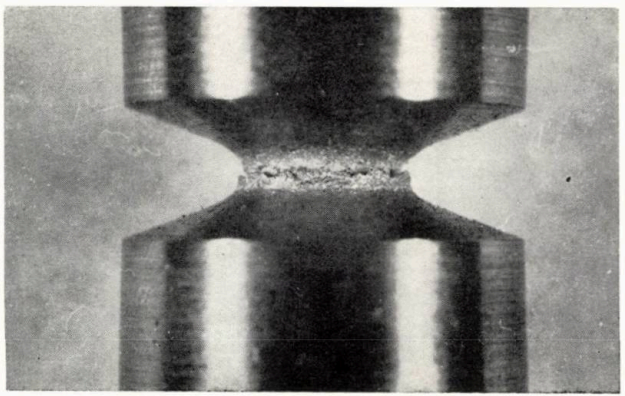


Fig. 8. — Fisură de margine la proba cu $\alpha_K = 4{,}4$, $\times$ 60.



a



b

Fig. 9. — Probe puternic deformate :
a = -- $\alpha_k = 2{,}2$;
b = — $\alpha_k = 3{,}6$, $\times$ 5.

La probele cu $\alpha_K = 3{,}6$ și 4,4 s-au găsit cavități interioare într-o zonă a secțiunii minime mult mai extinsă, începînd din axul probei, unde s-au observat și fisuri formate pînă la 1,1 mm, respectiv 0,75 mm distanță de vîrful concentratorului (fig. 6). De asemenea, așa cum rezultă din figurile 7 și 8, s-au evidențiat fisuri marginale, mai mult pătrunse decît cele observate în același stadiu de deformare, ψ/Z, la probele avînd $\alpha_K = 2{,}7$.

Pentru ilustrare, în figura 9 sînt prezentate comparativ două probe avînd concentratori de tensiune diferiți, $\alpha_K = 2{,}2$, respectiv 3,6 care au fost solicitate și oprite în același stadiu de deformare. Apare în mod evident faptul că la proba avînd $\alpha_K = 3{,}6$ pînă în faza respectivă s-au produs fisurări pe întreaga circumferință, spre deosebire de proba corespunzînd lui $\alpha_K = 2{,}2$, la care învelișul exterior a rămas intact.

Sintetizînd prin suprapunere zonele de localizare a cavităților și fisurilor observate în secțiunile tuturor probelor examinate în funcție de coeficientul de concentrare inițial α_K, se obține repartiția prezentată în figura 10 pentru o semisecțiune simetrică în raport cu axa probei.

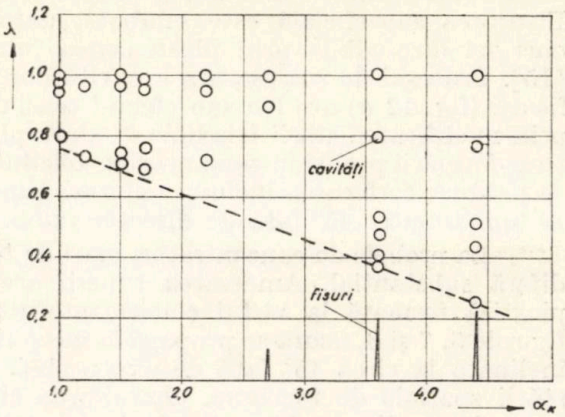


Fig. 10. — Repartiția în secțiune a zonelor în care s-au identificat cavități și fisuri.

În acord cu rezultatele altor lucrări [1], la oțelul analizat nu se constată o direcție preferențială de orientare a cavităților formate în interior.

5. ANALIZA ȘI INTERPRETAREA REZULTATELOR

Din figura 10 rezultă că, la probele netede și la probele cu concentratori de tensiune mai mici, ruperea este amorsată exclusiv prin apariția cavităților interne, pe cîtă vreme la concentratorii mai mari ($\alpha_K > 2{,}5$), ruperea este amorsată atît prin cavități, cît și prin formare de fisuri marginale. Rezultă de asemenea că la oțelul analizat, pe măsura creșterii valorii lui α_K, există o netă tendință de lărgire a zonelor de inițiere a cavităților (cvasiliniară în raport cu α_K), ceea ce se explică, pe de o parte, prin mărirea gradului de triaxialitate a stării de tensiune, iar pe de altă

parte prin aplatisarea * variației în secțiune a gradului de triaxialitate odată cu mărirea lui α_K. Faptul este confirmat, dealtfel, și de modul de distribuție în secțiune a deformațiilor plastice locale, explicitat pentru cazul deformațiilor în direcție axială prin relația de la pct. 2.

Analiza succesiunii în timp a formării amorselor de rupere marchează o diferențiere netă. Astfel, în timp ce cavitățile interioare se produc în faza finală a procesului deformării plastice la valori $\psi/Z = 0{,}90 \ldots 0{,}95$, amorsarea fisurilor exterioare are loc în faze precoce, în general la valori $\psi/Z = 0{,}20 \ldots 0{,}30$.

Observațiile efectuate, coroborate cu rezultatele analizei stării de deformare [10], sugerează următorul mecanism de rupere: la probele fără concentratori de tensiune și la cele cu concentratori moderați, inițierea ruperii are loc prin cavitățile formate în regiunile din interior, influențate de o triaxialitate mai pronunțată a stării de tensiune, care permite însă forfecări limitate, localizate pe defecte de tipul incluziunilor sau de altă natură. Originea ductilă este confirmată prin rezultatele analizei nucleației, care atestă distorsionări însemnate, marcate de liniile de alunecare din granulele afectate și limitrofe, așa cum rezultă din figura 11. Fisurarea superficială este inhibată, datorită capacității de disipare a energiei disponibile prin plasticizarea întregii secțiuni minime a probei [15]. Procesul de coalescență a cavităților și de propagare în interior a fisurii (fig. 12 *a*) are loc sub efectul tensiunii normale maxime. În final, prin modificarea stării triaxiale în stare plană de solicitare, ca urmare a transformării probei în zona maxim solicitată într-un tub cu pereți subțiri, se produce forfecarea inelului exterior după o suprafață conică, înclinată la aproximativ 45° față de direcția axială (fig. 12 *b*).

La probele cu concentratori mari de tensiune, mecanismul de rupere diferă substanțial. Amorsarea ruperii are loc la suprafață, în enclava plastică formată la vîrful concentratorului [10]. Așa cum rezultă din figurile 5, 7 și 8, fisura se propagă la început prin forfecare după o direcție înclinată la circa 45° față de axa probei. Înspre interior, sub influența stării spațiale de tensiune, dezvoltarea ei este controlată de tensiunile normale, motiv pentru care de la o anumită limită traiectul fisurii se modifică, orientîndu-se perpendicular pe direcția tensiunii normale maxime. Locul de inflexiune a traiectoriei fisurii coincide în bună măsură cu zona de ieșire din enclava plastică a vîrfului concentratorului [10], [11]. În ultima fază a deformării în interior se produc, ca și în cazul probelor fără, respectiv cu concentratori moderați, cavități izolate, care nu ajung la coalescență, datorită propagării rapide a ruperii dinspre exterior. Deformațiile specifice locale din vîrful concentratorului de tensiune sînt de ordinul 0,6 în momentul fisurării la suprafață, ajungînd la 1,0—1,2 în momentul cînd fisura a depășit stadiul forfecărilor oblice.

Este interesant de remarcat că în domeniul de interferență al celor două moduri distincte de inițiere a ruperii (fig. 10) se constată o sensibilitate deosebită pentru producerea ruperii bimodale — separare — forfecare, ceea ce se evidențiază prin variațiile din macroscopia casurii exemplificate în figura 13 pe trei probe încercate în aceleași condiții.

* Fapt demonstrat în condițiile deformării elastice.

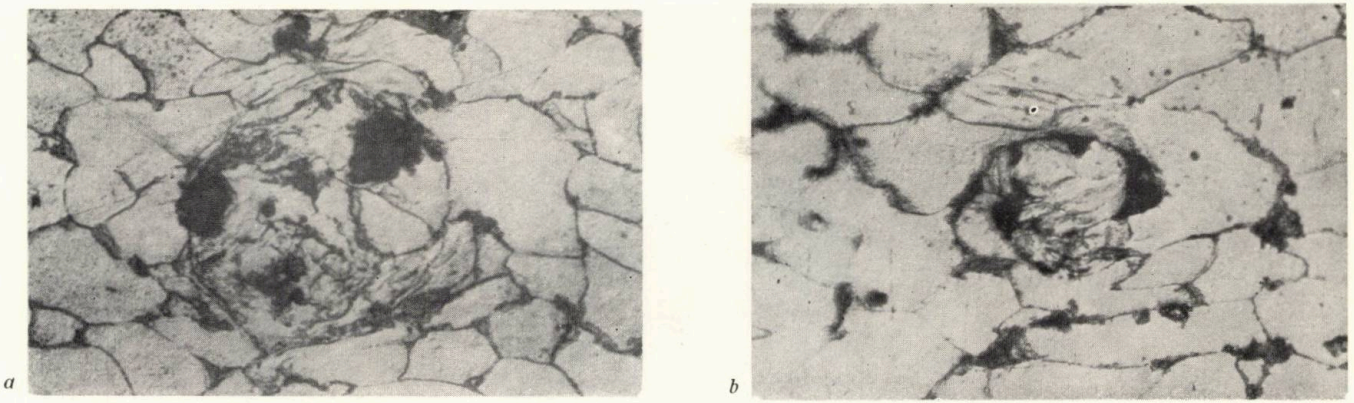


Fig. 11. — Cavităţi în formare : *a* — la proba cu $\alpha_K = 3{,}6$; *b* — la proba cu $\alpha_K = 4{,}4$, × 750.

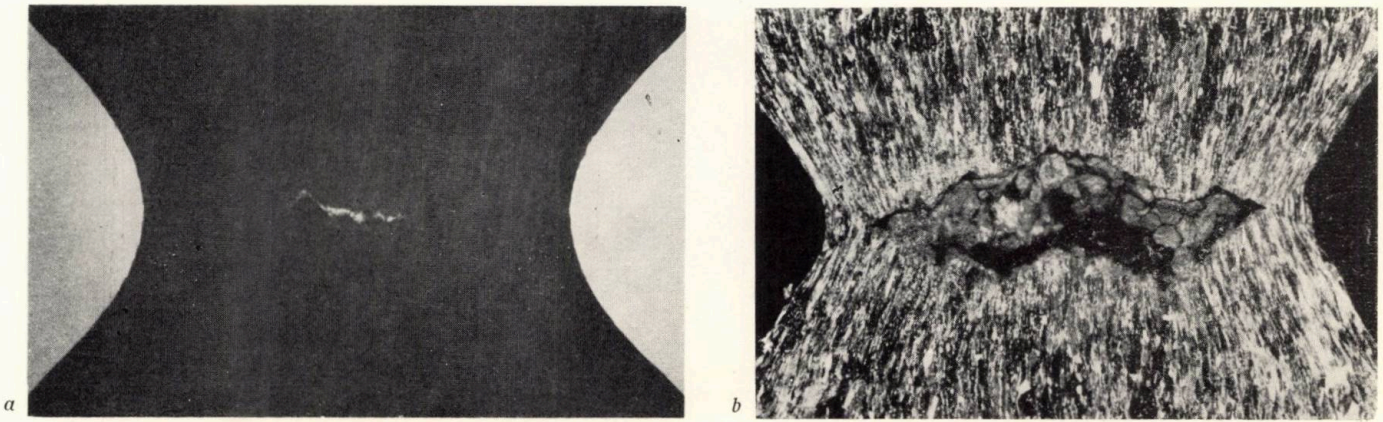


Fig. 12. — Macrofisuri dezvoltate din zona axială a probei cu $\alpha_K = 1{,}5$; *a* — × 7 ; *b* — × 8.

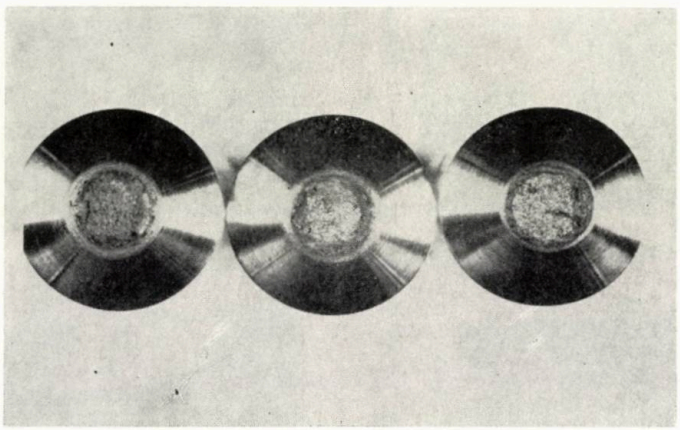


Fig. 13. — Aspecte fractografice la proba cu $\alpha_K = 2{,}2$.

6. CONCLUZII

Coroborarea observațiilor privind modul de amorsare a fisurilor cu distribuția deformațiilor în secțiune în fazele avansate ale procesului de deformare plastică a permis identificarea a două mecanisme de rupere principial diferite: un mecanism de formare de cavități interne, urmat de alunecare și de rupere marginală la probele cu concentratori de tensiune moderați și la cele fără concentratori de tensiune, respectiv un mecanism de fisurare exterioară prin forfecare și propagare înspre interior, concomitent cu producerea de cavități interne la probele cu concentratori mari de tensiune.

Analiza celor două tipuri de amorse de rupere din punctul de vedere al particularităților de incipiență și dezvoltare primară pune în evidență natura ductilă a acestora.

Desfășurarea în timp a celor două moduri de amorsare a ruperii atestă un decalaj însemnat între fazele de incipiență a fisurii prin forfecare a stratului superficial la probele cu concentratori $\alpha_K > 2{,}5$ (în faze $\psi/Z \geqslant 0{,}20$) și producerea, respectiv coalescența cavităților interne în general (în faze $\psi/Z \geqslant 0{,}92$), atrăgînd atenția asupra posibilităților iminente de fisurare prematură a zonelor cu concentratori mari de tensiune în procesele de prelucrare prin deformare plastică a semifabricatelor și a pieselor.

BIBLIOGRAFIE

1. J. Bluhm, R. Morrissey, *Proc. of the I Int. Conf. on Fracture*, Sendai, 1965, vol. 3, p. 1739–1780.
2. W. Liang, P. Azou, P. Bastien, Mém. Sci. Rev. de Métallurgie, *7/8*, 613–622 (1966).
3. D. P. Clausing, Trans. of the ASM, **60**, 504–515 (1967).
4. H. C. Rogers, Trans. of the AIME, **218**, 498 (1960).
5. W. Low, *Fracture of Solids*, ed. by D. C. Drucker and I. Gilam, Intersciences Publishers, 1962.
6. A. H. Cottrell, *Proc. of an Int. Conf. on the Atomic Mechanism of Fracture*, Swampscott, Massachusetts, 1959, p. 20–44.
7. J. Plateau, G. Henry, C. Crussard, Rev. de Métallurgie, *3*, 200–216 (1957).
8. G. V. Ujik, *Soprotivlenie otrîvu i procinosti metallov*, Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskva–Leningrad, 1950.
9. K. Terazawa și colab., Reports of the Osaka University, **10**, *432*, 763–778 (1960).
10. V. Safta, *Dritte Internationale Tagung über den Bruch*, München, 1973.
11. V. Safta, Revue Roumaine des sciences techniques, Série de Métallurgie, **14**, *2*, 207–230 (1969).
12. V. Safta, Materialprüfung, DVM-Düsseldorf, **13**, *11*, 376–381 (1971).
13. H. Neuber, *Kerbspannungslehre*, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1958.
14. A. V. Verhovskii, A. N. Uspenskaia, Zavodskaia Laboratoriia, *8*, 1007–1008 (1966).
15. V. Safta, A. Bernath, Revue Roumaine des sciences techniques, Série de Métallurgie, **11**, *1*, 59–76 (1965).

INVESTIGAREA FUNCȚIONĂRII MASELOTEI UNUI LINGOU DE 25 DE TONE PRINTR-O METODĂ EXPERIMENTALĂ

MINEL COSTESCU, MARTHA SĂLCUDEAN și MARTIN SCHUSTER

Se prezintă o metodă experimentală elaborată în vederea investigării condițiilor de funcționare a maselotei. Se prezintă rezultatele obținute prin metoda elaborată la lingouri de 25 de tone, prevăzute cu plăci de maselotă cu proprietăți termoizolante diferite.

Reducerea consumului de metal constituie o preocupare principală a specialiștilor din industria siderurgică. Scoaterea de metal bun pentru oțelul calmat este determinată în mare măsură de amplasarea retasurii din capul lingoului.

O maselotă corect dimensionată trebuie să alimenteze lingoul cu oțel lichid astfel încît să asigure amplasarea golului de contracție în maselotă. Supradimensionarea maselotei contribuie la o pierdere de metal din cauza măririi volumului maselotei, iar subdimensionarea ei la deplasarea retasurii în corpul lingoului, ducînd la șutare suplimentară de metal.

Printre metodele cunoscute și utilizate în vederea investigării maselotei, cele mai importante sînt metodele experimentale, bazate, în general, pe măsurători de temperatură efectuate în interiorul maselotei, din care se deduce evoluția termică a maselotei.

Asemenea măsurători s-au efectuat la lingouri mici. Astfel un loc important în cadrul acestor cercetări îl ocupă lucrarea lui Fenton [1], efectuată asupra unui lingou avînd dimensiunile □ 210/□ 218/686. El a efectuat măsurători în mai multe puncte din interiorul lingoului și maselotei, precum și în materialul refractar.

Din evoluția temperaturii în punctele măsurate el a determinat aproximativ bilanțul termic al maselotei și durata de solidificare a corpului lingoului și maselotei. Sistemul de măsurare al lui Fenton nu este aplicabil la lingouri mari, din cauza solicitării termice mari a sistemului de măsură.

Cercetările întreprinse au avut în vedere funcționarea maselotei unui lingou de 25 de tone, avînd dimensiunile 835 × 1750/915 × 1810/2500. Maselota lingoului de 25 de tone este realizată cu ajutorul unor plăci

termoizolante, avînd înălţimea de 350 mm şi grosimea de 35 mm. Conform instrucţiunilor, se toarnă pînă la o distanţă de 5 cm de la extremitatea superioară a plăcii, iar lingoul se acoperă cu un praf izolator cu o grosime de cca 80 mm.

Metoda experimentală elaborată de autori urmăreşte investigarea funcţionării termice a maselotei lingourilor mari. S-au studiat următoarele aspecte :

a) alegerea locului de amplasare a termocuplelor;
b) alegerea termocuplelor;
c) conceperea şi realizarea sistemelor de protecţie.

a. Alegerea locului de amplasare a termocuplelor trebuie făcută pe baza următoarelor criterii contradictorii :

— obţinerea unui număr de informaţii necesare în vederea stabilirii concluziilor privind funcţionarea satisfăcătoare sau nesatisfăcătoare a maselotei;

— evitarea unui număr mare de puncte de măsură pentru că însuşi sistemul de măsurare ca atare constituie un răcitor, care influenţează funcţionarea maselotei.

Amplasarea termocuplelor rezultată pe baza considerentelor de mai sus este reprezentată în figura 1, şi anume :

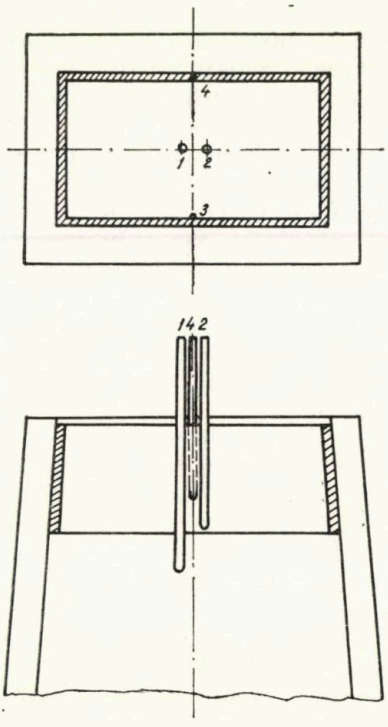


Fig. 1. — Amplasarea punctelor de măsură.

— punctul nr. 1 este amplasat în centrul secţiunii lingoului, sub interfaţa corp lingou-maselotă. Din variaţia temperaturii acestui punct se determină durata de solidificare a corpului lingoului;

— punctul nr. 2 este amplasat în centrul secţiunii lingoului, în maselotă. Din variaţia temperaturii acestui punct se determină durata de solidificare a maselotei;

— punctul nr. 3 este amplasat la suprafaţa interioară a plăcii izolatoare;

— punctul nr. 4 este amplasat la suprafaţa exterioară a plăcii izolatoare.

Din variaţia temperaturii în punctele 3 şi 4 se trag concluzii asupra proprietăţilor termoizolante ale plăcii şi asupra căldurii transmise în planul orizontal.

b. Pentru efectuarea măsurătorilor din interiorul lingoului se aleg termocuplele Pt-Rh 18, iar pentru măsurători în plăci termocuplele Pt-PtRh13.

c. Sistemele de protecţie trebuie să asigure:

— rezistenţa la acţiunea oţelului lichid;

— inerţie cît se poate de scăzută.

Condiţiile de mai sus au determinat diferenţierea sistemelor de protecţie după punctul de amplasare al termocuplelor. Aceste sisteme de protecţie constau din teci de protecţie concentrice.

Cu sistemul elaborat mai sus s-au efectuat măsurători repetate la lingourile de 25 de tone, prevăzute cu plăci din materiale termoizolante diferite de tip A sau B, şi s-au efectuat măsurători paralele cu plăci din materialul A şi B în vederea determinării comparative ale proprietăţilor celor două tipuri de plăci. Lingourile la care s-au efectuat măsurătorile au fost montate pe acelaşi pod, cu plăci fixate la aceeaşi înălţime pentru a asigura condiţii de turnare şi de umplere egale.

Rezultatele sînt reprezentate în figurile 2, 3 şi 4.

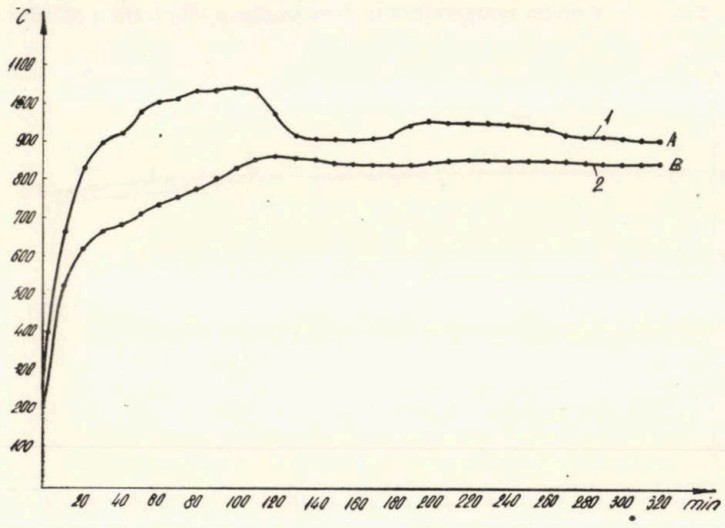


Fig. 2. — Variaţia temperaturii în semigrosimea exterioară a plăcilor.

Curbele *1* şi *2* din figura 2 reprezintă variaţia temperaturii în semigrosimea exterioară a plăcilor din materialul *A* (*1*) şi materialul *B* (*2*). Din această diagramă rezultă că placa de tip *B* are proprietăţi termoizolante superioare plăcii de tip *A*, ceea ce este dovedit atît de temperatura mai scăzută a exteriorului plăcii *B*, cît şi de alura mai abruptă a variaţiei temperaturii imediat după turnare la placa *A*.

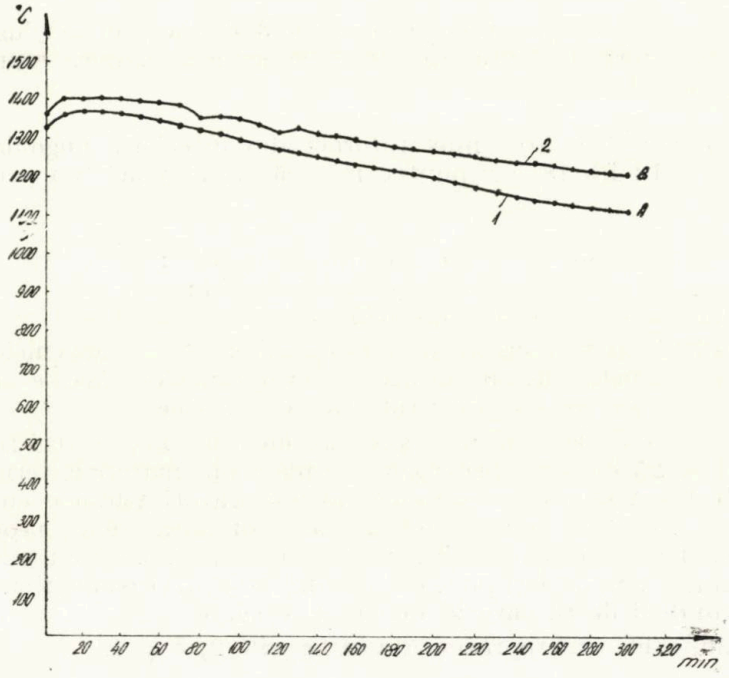


Fig. 3. — Variaţia temperaturii în semigrosimea interioară a plăcilor.

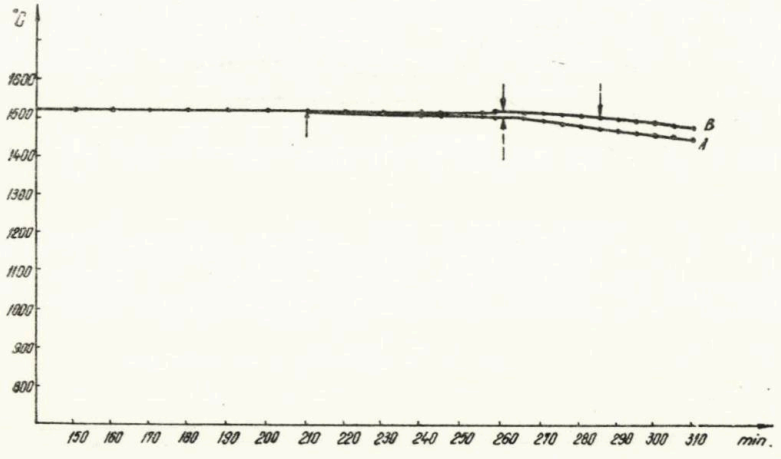


Fig. 4. — Variaţia temperaturii în interiorul maselotelor.

Curbele *1* și *2* din figura 3 reprezintă variația temperaturii în semigrosimea interioară a plăcii *A*(*1*) și *B*(*2*). Această diagramă confirmă că placa de tip *B* este superioară din punctul de vedere al proprietăților termoizolante față de placa de tip *A*, ceea ce se vede atît din temperatura mai ridicată a plăcii *B*, cît și din alura ei (pantă mai mică decît la cele din *A*).

În figura 4 sînt reprezentate variațiile de temperatură în interiorul maselotei celor două lingouri, imediat deasupra interfeței corp lingou-maselotă. Măsurătoarea de control s-a efectuat și la o distanță de cca 70 mm deasupra interfeței , unde se situează ultimul punct lichid.

Curbele *1* și *2* reprezintă variațiile de temperatură imediat deasupra interfeței, săgețile în linie continuă indicînd solidificarea în acest punct. Solidificarea totală a maselotei este indicată de săgețile cu linie întreruptă. Se observă că în aceste puncte curbele de variație a temperaturii marchează puncte de inflexiune, care se datoresc dispariției sursei interne de căldură (căldură latentă de topire). În acest timp, controlul cu ajutorul termocuplului pe înălțimea maselotei indică dispariția ultimelor puncte lichide.

Din curbe rezultă că la maselote cu plăci din material de tip *A* solidificarea maselotei deasupra interfeței începe în minutul 210 și se termină în minutul 260, iar solidificarea la maselotă cu plăci din material de tip *B* începe în minutul 260 și se termină în minutul 285. Față de solidificarea corpului lingoului care are loc la cca 220 min, plăcile de tip *A* nu asigură nici o rezervă, în timp ce plăcile de tip *B* asigură rezerve.

Din toate cele trei diagrame rezultă că plăcile de tip *B* au comportare superioară față de cele din material de tip *A* și asigură o funcționare corectă a maselotei.

Metoda experimentală elaborată permite realizarea unor studii comparative ale unor materiale refractare, bazate pe comportarea lor în masa de oțel lichid. Se pot obține date privind funcționarea corectă a maselotei și pe baza acestor date se pot realiza modificări dimensionale ale maselotei.

Rezultatele experimentărilor servesc drept date de control în vederea realizării bilanțului termic al maselotei cu ajutorul modelului matematic.

BIBLIOGRAFIE

1. G. Fenton, Journal of the Iron and Steel Institute, august 1957.

CERCETAREA DURITĂȚII ÎMBINĂRILOR SUDATE

ȘTEFAN MORARIU

Centrul de sudură și încercări la oboseală
Timișoara

În lucrare se expun concepțiile actuale privind utilizarea durității drept criteriu pentru aprecierea comportării la sudare, analizîndu-se necesitatea și posibilitățile de stabilire a unor valori maxime admisibile în zona influențată termic. Examinîndu-se durificarea produsă sub influența ciclurilor termice de sudare și interdependența durificare-fragilizare, se evidențiază importanța analizei sclerometrice pentru examinarea fragilizării îmbinărilor sudate. Pentru predicția durității sub cordon și a structurii obtenabile în zona influențată termic se prezintă formulele preconizate de Rosenthal, Cottrell și Adams, de asemenea corelațiile stabilite pentru vitezele critice de răcire. Concluziile sintetizează unele aspecte controversate privind metodica încercării durității și interpretării rezultatelor experimentale.

Interesul pentru cercetarea durității îmbinărilor sudate este în strînsă legătură cu fenomenul de fisurare la rece, datorită hidrogenului. Fisurarea poate să apară în timpul sau după sudare, iar problema care se pune este găsirea unui criteriu pentru aprecierea susceptibilității la fisurare.

Riscul fisurării în prezența hidrogenului este asociat tensiunilor remanente datorate sudării, conținutului în hidrogen al metalului depus, microstructurii susceptibile la fragilizare, domeniului critic de temperaturi (circa 0—175°C). Acești factori acționează simultan și numai totalitatea lor conduce la apariția fisurării [1]. Rezultă că pentru prevenirea fisurării poate fi suficientă eliminarea unui singur factor dintre cei patru menționați.

Tensiunile produse în timpul sudării și hidrogenul absorbit în timpul procedeelor obișnuite de sudare cu arc sînt inevitabile. Influența hidrogenului poate fi însă complet eliminată prin încălzire și menținere peste domeniul critic — (0—175°C) pînă cînd se elimină prin difuzie întreaga cantitate de hidrogen. În afară de această metodă indirectă, încălzirea ulterioară, evitarea unei microstructuri susceptibile la fisurare reprezintă o altă posibilitate practică de a se evita degradarea îmbinării sudate.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 2, p. 195—214, 1973

Problema care se pune în acest caz este de a determina microstructura fisurabilă. În general, toate microstructurile durificate produse prin răcire din domeniul austenitic sînt fisurabile, însă este foarte dificil de stabilit în ce măsură o asemenea microstructură poate fi acceptată. Funcţie de calitatea oţelului, martensita sau bainita este mai mult sau mai puţin susceptibilă la fisurare şi de aceea interesează dacă se poate face o distincţie între acestea şi dacă este posibilă obţinerea unei microstructuri nefisurabile în timpul sudării.

Din punctul de vedere menţionat, oţelurile destinate structurilor sudate se pot grupa după cum urmează [1]:

I. Oţeluri moi ($C < 0{,}15\%$; $Mn < 0{,}8\%$).
II. Oţeluri moi ($0{,}15\% < C < 0{,}25\%$; $Mn < 1{,}0\%$) şi oţeluri C—Mn ($C < 0{,}20\%$; $Mn < 1{,}4\%$).
III. Oţeluri C—Mn ($C > 0{,}25\%$; $Mn < 1{,}0$).
IV. Oţeluri slab aliate cu rezistenţă ridicată ($C < 0{,}15\%$; $Mn < 1{,}5\%$; $Ni < 1{,}5\%$; $Cr < 1\%$; $Mo < 0{,}25\%$; $V < 0{,}2\%$).
V. Oţeluri aliate cu peste 0,25%C.

La oţelurile din clasa I nu apar structuri de călire în condiţii normale de sudare cu arc. În cazul oţelurilor din clasele II—III este posibilă evitarea fisurării datorită hidrogenului prin alegerea corectă a condiţiilor de sudare, iar la clasele IV—V, în cele mai multe cazuri, microstructurile susceptibile la fisurare sînt inevitabile.

Dacă la oţelurile din clasele I—III fisurarea este prevenită prin eliminarea microstructurii fisurabile, la cele din clasele IV—V acest lucru nu mai este posibil şi se urmăreşte menţinerea sub o anumită limită a efectului global al factorilor de influenţă.

Apariţia microstructurilor susceptibile la fisurare în îmbinările sudate este determinată, în principal, de compoziţia chimică a oţelului şi de viteza de răcire în zona influenţată termic. Devine posibil deci ca, stăpînind compoziţia chimică şi procesul de răcire în zona influenţată termic, să se stabilească procedee adecvate de sudare, care să conducă la structuri nesusceptibile la fisurare. Microstructura fiind decelabilă prin intermediul durităţii, această încercare poate furniza indicaţii preţioase.

Importanţa deosebită a durificării asupra comportării construcţiilor sudate a determinat Comisia a IX-a a Institutului Internaţional de Sudură (I.I.S.) să iniţieze o largă cooperare internaţională pentru stabilirea durităţii maxime admisibile în îmbinările sudate din diverse oţeluri [2].

1. DURITATEA — CRITERIU DE APRECIERE A COMPORTĂRII LA SUDARE

Dintre criteriile definitorii pentru comportarea la sudare a oţelurilor se citează adesea „duritatea sub cordon", stabilindu-se valorile maxime admisibile în zona influenţată termic pentru a se elimina riscul fisurării; asemenea durităţi maxime, ca 350 HV, au fost preluate în practică, fiind cuprinse în anumite specificaţii. De fapt, această restricţie de duritate reprezintă aproximativ, pentru oţelurile din clasa a II-a, limita dintre microstructurile nesusceptibile şi susceptibile la fisurare.

Temeinicia unei asemenea valori-limită este pusă sub semnul întrebării, mai ales în cazul oțelurilor cu rezistență ridicată. În sprijinul acestei afirmații se menționează specificațiile japoneze, care permit depășirea acestei valori [3], [4], și recomandările Comisiei a IX-a I.I.S., în care valoarea-limită de 350 HV nu mai apare [5].

Studiile efectuate la Centre National de Recherches Métallurgiques privind fisurarea la rece a oțelurilor tip 52 au relevat că între duritatea sub cordon și fisurare nu există o relație absolută [6]. O microstructură nu poate fi caracterizată numai prin duritate pentru a putea trage concluzii certe privind susceptibilitatea la fisurare. Neexistînd o relație cu valabilitate generală între duritate și tendința spre fisurare, se prezumă numai că, în general, susceptibilitatea crește cu mărirea durității [1]. O asemenea relație ar putea exista numai cînd încercarea durității ar traduce un regim local de răcire, celelalte condiții menținîndu-se neschimbate. Cu alte cuvinte, încercările de duritate nu pot să exprime pericolul de fisurare decît pentru un regim de sudare dat, care condiționează absorbția de hidrogen în metal. Trebuie remarcat că în normele japoneze condițiile de execuție ale probelor pe care se determină duritatea maximă sînt riguros specificate, indicîndu-se chiar și duratele de răcire.

Din cele expuse rezultă clar că, practic, nu este posibil să se elaboreze instrucțiuni cu valabilitate generală pentru prevenirea fisurării datorită hidrogenului. Pare totuși că asemenea recomandări pot să se elaboreze pe categorii de oțeluri care au o comportare asemănătoare la sudare, deoarece în cadrul unei asemenea clase există posibilitatea găsirii unei legături între duritate și susceptibilitatea la fisurare. Stabilindu-se o corelație între duritatea sub cordon și fisurare sau ductilitatea îmbinării sudate, criteriul durității nu ar mai fi atît de convențional.

Ținînd cont de faptul că duritatea maximă sub cordon este funcție de condițiile de sudare (energie, temperatură inițială, grosime) și de compoziția chimică a oțelului, rezultă că acest criteriu poate fi folosit pentru aprecierea efectelor operației de sudare asupra structurii metalului de bază. Reprezentînd curbele de transformare ale austenitei la răcire continuă funcție de timpul de răcire, este posibilă compararea cu curba de duritate maximă—timp de răcire. Această confruntare demonstrează că timpii critici de răcire pot fi marcați prin valorile corespunzătoare ale durității maxime (fig. 1) [7], [8].

După cum s-a menționat, scopul urmărit prin încercarea durității sub cordon este prevenirea formării unei structuri de călire după răcire. Suprimînd transformarea martensitică, se elimină riscul fisurării [9]. Într-o structură mixtă, proporția constituenților de călire nu poate fi determinată prin încercarea durității, deoarece structuri prezentînd diferite proporții de martensită, bainită și perlită pot avea aceeași duritate. Dacă se cere ca după sudare oțelul să aibă un conținut de martensită inferior unei valori date, trebuie să se cunoască vitezele de răcire corespunzătoare procedeului de sudare utilizat, precum și comportarea oțelului în timpul transformării. Astfel, condițiile de sudare ce trebuie respectate pot fi deduse din comportarea oțelului în timpul transformărilor structurale produse în condițiile unei răciri continue.

De fapt, problema este de a ști, în condițiile în care fisurarea în timpul sudării sau după sudare a fost evitată, dacă se poate tolera pre-

zența unei zone dure în lungul îmbinării sudate și pînă la ce valoare a durității, în special din punctul de vedere al ductilității.

După cum s-a menționat, atunci cînd condițiile de sudare permit evitarea călirii zonei influențate termic, este posibil să se evite fisurarea la rece [8]. În aceste condiții, controlul modului de sudare printr-o

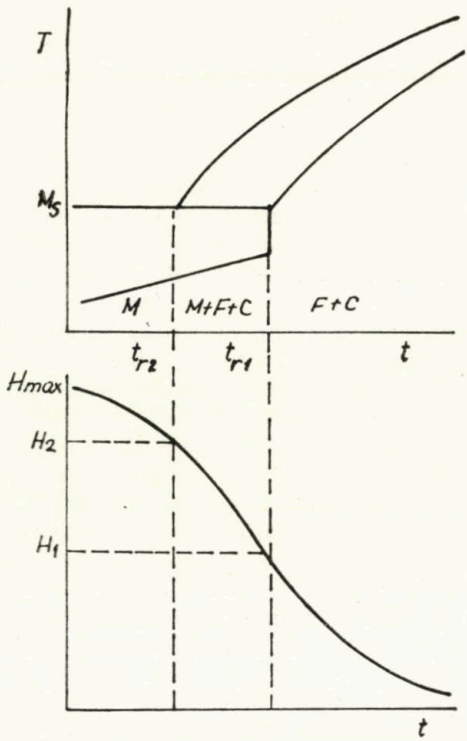


Fig. 1. — Duritatea structurilor rezultate prin transformarea austenitei la răcire continuă.

valoare-limită a durității sub cordon poate, atunci cînd este bine aleasă, să asigure evitarea fisurării la rece, oricare ar fi conținutul în hidrogen și nivelul tensiunilor în îmbinarea sudată.

Recomandările privind comportarea la sudare a oțelurilor sau stabilirea tehnologiei de sudare fac adesea apel la o valoare-limită a durității maxime sub cordon, obținută în condițiile unei depuneri special executate în acest scop sau ale unei îmbinări sudate reale. Fixînd o valoare-limită pentru duritate în zona influențată termic, aleasă astfel încît să corespundă unei structuri diferite de cea martensitică pentru o grosime dată de material, această condiție poate fi respectată pentru o serie de combinații energie — temperatură de preîncălzire (fig. 2) [9]. Astfel, pentru anumite oțeluri relativ puțin călibile este posibilă evitarea transformării martensitice și implicit riscul fisurării la rece prin condiții convenabile de sudare [7]; aceasta nu înseamnă însă că fisurarea se va produce cu siguranță dacă condițiile menționate nu sînt îndeplinite.

Studiindu-se influența cronologiei transformărilor alotropice asupra fisurării sub cordon, s-a observat că duritatea maximă atinsă în fiecare

dintre cele două metale ale îmbinării nu joacă un rol determinant, fisurile apărînd uneori în metalul mai puțin dur [10]. Acest fapt s-ar putea explica pe baza poziției domeniului martensitic și al naturii elementelor speciale care influențează duritatea și călibilitatea metalului.

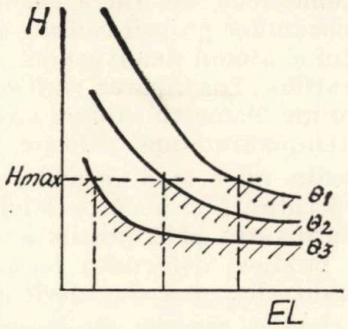


Fig. 2. — Influența temperaturii de preîncălzire și a energiei de sudare asupra durității zonei influențate termic.

Avînd în vedere că limitarea unitară a durității maxime sub cordon prejudiciază în mod nejustificat utilizarea anumitor procedee de sudare și a oțelurilor de înaltă rezistență, Comisia a IX-a a I.I.S. a apreciat ca fiind necesară reconsiderarea acestor criterii în conjuncția tuturor factorilor care condiționează apariția fisurării la rece.

2. DURIFICAREA ÎMBINĂRILOR SUDATE

Majoritatea aliajelor tehnice au o microstructură eterogenă, constînd din două sau mai multe faze, și fiecare dintre ele contribuie, într-o anumită măsură, la stabilirea proprietăților de ansamblu ale agregatului. Proprietățile mecanice ale unui aliaj care constă dintr-o fază ductilă și o fază fragilă dură vor depinde de distribuția fazei fragile în microstructură. Dacă faza fragilă este prezentă la limitele grăunților, aliajul este fragil, iar dacă este sub forma unor pelicule discontinue la limita dintre grăunți fragilitatea este mai redusă. Cînd faza fragilă se găsește sub forma unei dispersii fine uniform distribuite în toată masa de bază, se obțin o rezistență și o ductilitate optimă.

Comportarea mecanică a îmbinărilor sudate este dependentă de proprietățile zonelor caracteristice: metalul de adaos, zona influențată termic și metalul de bază.

Din punctul de vedere menționat, un interes deosebit prezintă zona influențată termic, a cărei rezistență este determinată de tipul structurii (ferito-perlitică, bainitică, martensitică) și de caracteristicile structurale (mărimea grăuntelui, cantitatea de perlită și distanța dintre lamele de perlită, durificarea prin dispersie și durificarea prin precipitare). La rîndul lor, acești factori sînt influențați de alte variabile interdependente (elemente de aliere, temperatura de transformare, viteza de răcire, grosimea materialului etc.), care afectează una sau mai multe caracteristici structurale.

Ciclurile termice de sudare creează condiții favorabile apariției fenomenului de durificare în zona influențată termic, ceea ce afectează

esenţial proprietăţile mecanice ale îmbinării, în special ductilitatea. De fapt, deformarea producîndu-se ca urmare a deplasării dislocaţiilor, toate procesele care au ca rezultat împiedicarea sau încetinirea deplasării acestora provoacă durificarea. În cazul soluţiilor solide, dizolvarea atomilor elementelor de aliere conduce la durificarea prin dispersie ca urmare a tensiunilor proprii cauzate de diferenţa de mărime dintre atomii dizolvantului şi atomii dizolvatului, acestea opunînd rezistenţă la deplasarea dislocaţiilor. Durificarea va fi cu atît mai puternică, cu cît elementul dizolvat are un diametru atomic mai diferit decît al matricei şi procesul are loc la temperaturi mai ridicate.

Existenţa unor faze secundare în structura oţelurilor solubile la temperatură ridicată şi a căror solubilitate scade odată cu temperatura provoacă durificarea prin precipitare sau îmbătrînire. Formarea acestor precipitate produce deformări locale ale matricei, ceea ce conduce la obţinerea unui aliaj mai dur decît soluţia solidă iniţială.

Deşi cinetica reacţiei de precipitare nu este pe deplin cunoscută, se poate presupune că aceste reacţii pot avea loc la viteze mari de răcire, caracteristice operaţiei de sudare [11]. Datorită asemănării dintre cele două procese menţionate, se obişnuieşte ca ele să fie denumite durificare prin dispersie [12].

Urmare tratamentelor termice produse la ciclurile de sudare, zona influenţată termic poate suferi o puternică durificare ca urmare a apariţiei constituenţilor de călire. Aceştia provoacă o creştere accentuată a densităţii dislocaţiilor, finisează granulaţia fazei iniţiale, produc deformaţii elastice importante şi formează anumite ordonări care determină în final o puternică durificare.

Ciclurile termice repetate produc revenirea structurilor iniţiale de călire, ceea ce conduce la precipitări fine durificante şi la transformarea completă a austenitei reziduale, iar efectul este de asemenea o durificare. Apariţia precipitatelor provoacă tensiuni care frînează mişcarea dislocaţiilor, dar acest proces este foarte complex, dependent de fenomenul de difuzie, iar în evoluţia sa trece prin mai multe stadii bine definite, ultimul fiind coalescenţa particulelor precipitate, ceea ce determină o înmuiere [13].

Zona influenţată termic întruneşte de asemenea condiţii favorabile pentru apariţia îmbătrînirii prin deformare, care provoacă o creştere a rezistenţei şi o reducere a capacităţii de deformare. După cum se cunoaşte, în practică nu există nici un oţel cu conţinut redus în carbon care să fie complet insensibil la îmbătrînire [14].

Fenomenul de durificare prin îmbătrînire mecanică se deosebeşte de cel prin călire. Îmbătrînirea prin călire este un tip de durificare care apare în ferită la călirea de la temperatura de solubilitate maximă a carbonului şi azotului, nefiind necesară o deformare plastică, pe cînd îmbătrînirea mecanică este de obicei asociată cu fenomenul de curgere [13]. Dacă se are în vedere faptul că în mişcarea lor dislocaţiile sînt oprite şi de către bulele de gaz prezente în oţel, iar distanţa medie dintre ele joacă un rol esenţial asupra tensiunii necesare pentru eliberarea dislocaţiilor, se poate admite că, în condiţiile existente în îmbinarea sudată, prezenţa bulelor provoacă de asemenea o durificare [15].

Caracteristicile de durificare ale zonei influențate termic depind de energia de sudare care condiționează repartiția termică și timpul de menținere la diferite temperaturi. Astfel, funcție de condițiile de sudare, este posibilă obținerea unei structuri martensitice în zona influențată termic, a cărei duritate depinde mai ales de conținutul în carbon și azot al soluției solide înainte de călire.

În cazul unei structuri alcătuite dintr-un amestec de doi sau trei constituenți, aceasta va fi cu atît mai dură, cu cît conține mai multă martensită sau bainită. Astfel, cunoașterea călibilității oțelurilor care se sudează este de mare importanță.

Oțelurile carbon și slab aliate au o călibilitate redusă, datorită conținutului redus în elemente de aliere, iar structura lor este constituită din ferită și perlită atît în stare de laminare, cît și normalizată. Cei mai importanți factori care condiționează proprietățile structurilor ferito-perlitice sînt [16]:

— mărimea grăuntelui feritic;

— cantitatea de perlită;

— elementele din soluția solidă, fie de interstiție (azotul, carbonul), fie de substituție (manganul, siliciul);

— precipitatele fine de carburi sau de nitruri, obținute prin adiția de elemente cu mare afinitate pentru carbon și azot.

Mărimea grăuntelui feritic este determinantă în cazul structurii ferito-perlitice, fiind influențată de mărimea grăuntelui de austenită, de temperatura de transformare și de elementele de aliere secundară (Al, V, Ti, Nb). Prin formarea nitrurilor sau carburilor nedizolvate în austenită se finisează structura prin limitarea creșterii grăunților de austenită sau a vitezei de formare și de creștere a grăunților de ferită [17].

Cantitatea de perlită este determinată de compoziția chimică a oțelului, o influență deosebită avînd carbonul.

Întrucît din punctul de vedere al comportării la sudare se impune o limitare a conținutului în carbon, ridicarea rezistenței se obține prin adăugarea altor elemente care contribuie la durificarea soluției solide a feritei. Elementele cele mai avantajoase din punct de vedere chimic sînt siliciul și în special manganul. Solubilitatea redusă la temperatura ambiantă a carbonului și azotului, în condițiile unei viteze mici de răcire, conduce de asemenea la durificarea feritei, aceasta accentuîndu-se în prezența elementelor de substituție, cum sînt manganul și nichelul [18]. Microalierea cu Al, V, Mo, Ti conduce la obținerea unor precipitate fine de carburi, nitruri sau carbonitruri, care fixează elementele interstițiale, avînd un efect binefăcător asupra ductilității oțelului.

Din cele expuse rezultă clar rolul deosebit de important pe care-l joacă diverse elemente chimice prezente în oțel asupra proprietăților mecanice ale metalului de bază și ale zonei influențate termic [19]—[23].

Elementele de aliere existente în oțel prezintă unele caracteristici comune.

Toate elementele de aliere se dizolvă în austenită, cu excepția unor carburi complexe. Fiecare element de aliere are o tendință dominantă: formează carburi, se dizolvă în ferită sau se distribuie între cele două faze. La alieri înalte apare și o a treia tendință, formarea compușilor interme-

talici, care sînt fragili. Elementele de aliere care formează carburi reacţionează mai întîi cu carbonul şi numai excesul se dizolvă în ferită.

Elementele de aliere acţionează asupra capacităţii de călire, produselor de descompunere ale austenitei, cantităţii de austenită reziduală şi proprietăţilor mecanice.

Călibilitatea este favorizată de elementele care lărgesc domeniul austenitic (gamagene), C, Mn, Ni, Cu, sau întîrzie transformările superioare prin micşorarea coeficientului de difuziune a carbonului în fier, Cr, Mo, B, evitînd astfel structurile feritice, perlitice şi bainitice.

În privinţa produselor de descompunere ale austenitei, importantă este acţiunea elementelor chimice asupra vitezelor de răcire. Din acest punct de vedere, elementele Si, S, P, Cu, Al, V, Nb, Sn nu exercită o influenţă semnificativă [24].

Elementele de aliere secundară, V, T, Nb, Zr, finisează structura, favorizînd în special tenacitatea. Aceste elemente, precum şi altele (Cr, Mo), produc şi o durificare secundară în domeniul temperaturilor înalte prin mărirea temperaturii de precipitare a carburilor, împiedicînd micşorarea rezistenţei în zona influenţată termic la revenire. La revenirea structurilor bainitice se separă carburi şi nitruri fine, iar elementele utilizate pentru mărirea rezistenţei la revenire (Cr, Mo, V) menţin rezistenţa ridicată a bainitei.

3. INTERDEPENDENŢA DINTRE DURIFICARE ŞI FRAGILIZARE

Influenţa naturii oţelului asupra fisurării la rece se exercită fie prin intermediul produselor de descompunere ale austenitei la răcire continuă, poziţia timpilor critici, t_{r1}, t_{r2} (fig. 1), fie prin sensibilitatea martensitei la fragilizarea datorită hidrogenului.

Efectul conţinutului în carbon al oţelului nu este considerabil în ceea ce priveşte călibilitatea, dar se manifestă într-un mod important în raport cu temperatura M_S, care scade cînd conţinutul în carbon creşte. Urmarea este lărgirea intervalului de temperatură dintre izotermele de transformare $\gamma \rightarrow \alpha$ (T_A, T_B, fig. 3) şi deci mărirea posibilităţilor de difuziune a hidrogenului după transformarea metalului de adaos.

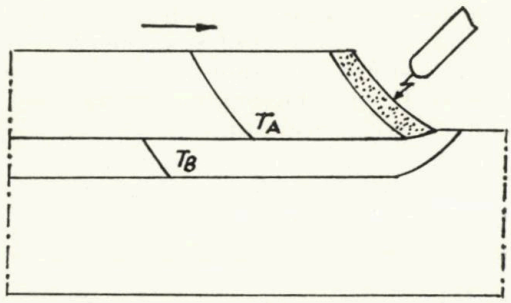


Fig. 3. — Secţiune longitudinală a unei cusături depuse prin sudare pe suprafaţa unei plăci. Izoterme caracteristice.

Consecinţa cea mai importantă priveşte fragilizarea martensitei în prezenţa hidrogenului, care este considerabil accentuată cînd conţinutul în carbon creşte.

Majoritatea elementelor de aliere au un efect direct asupra călibilității, din care cauză influențează sensibilitatea la fisurare la rece. Ele acționează de asemenea asupra fragilizării martensitei datorită hidrogenului. Astfel martensita cu nichel pare relativ puțin sensibilă la fragilizare, dar alte elemente a căror acțiune în raport cu călibilitatea este puțin importantă ar putea să aibă influență. Adăugarea de elemente de aliere este limitată din cauza structurilor intermediare sau martensitice care pot să apară și care provoacă o fragilizare nedorită prin creșterea durității.

Influența diverselor elemente de aliere secundară asupra limitei de curgere și temperaturii de fragilizare este redată în figura 4.

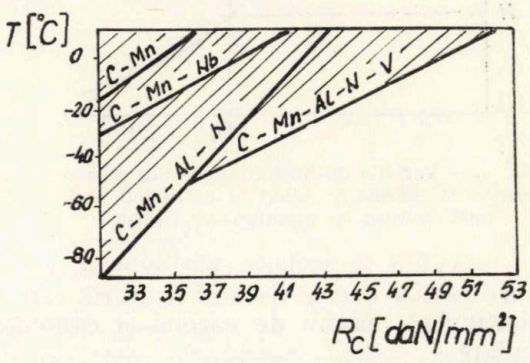


Fig. 4. — Influența elementelor chimice asupra temperaturii de fragilizare și limitei de curgere.

Rezultatele cercetărilor întreprinse pentru studierea fragilizării tensotermice au relevat că între durificare și fragilizare există o corelație nu numai evidentă, ci și cantitativă sau cel puțin semicantitativă. Bazîndu-se pe această corelație, s-a arătat că în ansamblurile sudate există efectiv o durificare în vecinătatea unui defect, iar acesteia îi corespunde o fragilizare tensotermică ridicată, care se manifestă prin micșorarea rezilienței și scăderea temperaturii de recristalizare [25].

Precizia corelației este defavorabil influențată de erorile de măsurare și de eterogenitatea materialului.

Fragilizarea poate fi studiată direct prin încercări distructive (tracțiune, încovoiere), care permit determinarea cu precizie mai mare sau mai mică a gradului de fragilizare, dar aceste metode sînt scumpe și nu permit decelarea fragilizării locale, cum este cazul îmbinărilor sudate. Rezultă interesul pentru metode indirecte, mai rapide și mai puțin costisitoare, care să permită evidențierea unei fragilizări localizate, pe cît posibil, prin metode nedistructive.

Durificarea îmbinărilor sudate se datorește în principal fenomenelor de îmbătrînire termică și mecanică, care au loc în zona influențată termic.

În cazul depunerii unei cusături pe o probă de grosime și temperatură inițială date, se poate trasa o curbă $H_{max} = f(E)$ (fig. 5), în care H_{max} este duritatea maximă sub cordon, iar E este energia de sudare utilizată în timpul depunerii [26]. Pe această diagramă se poate citi o valoare a durității maxime absolute (H_{MA}), de asemenea energia (E_H), corespunzătoare unei valori arbitrare a durității (H). În timp ce valoarea durității maxime absolute depinde în cea mai mare măsură de conținutul

în carbon al oţelului, valoarea energiei E_H depinde atît de conţinutul în carbon, cît şi de capacitatea de călire a oţelului sub efectul ciclului termic de sudare.

Din figura 6 rezultă că, în cazul a două oţeluri avînd acelaşi conţinut în carbon, dar călibilitate diferită, valorile energiilor de sudare corespunzătoare durităţii H sînt de asemenea diferite (E_{H1}, E_{H2}).

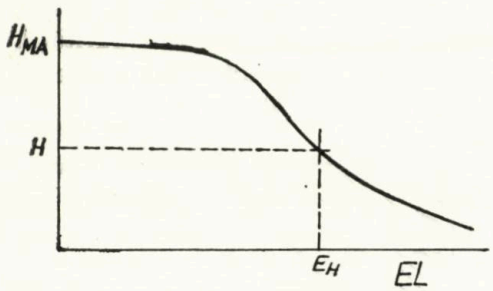


Fig. 5. — Variaţia durităţii maxime sub cordon funcţie de energia de sudare în cazul depunerii unei cusături pe suprafaţa unei plăci.

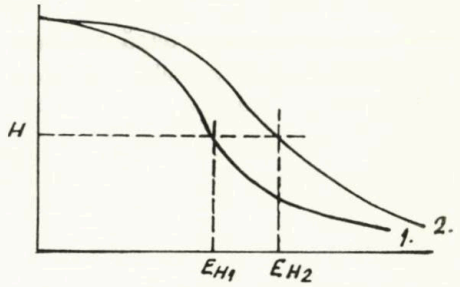


Fig. 6. — Influenţa călibilităţii asupra durităţii maxime sub cordon.

Avînd în vedere cele expuse, reiese că, din punctul de vedere al durificării şi deci al riscului fisurării, este necesară o dublă limitare privind conţinutul maxim de carbon şi călibilitatea exprimată prin energia de sudare.

În ceea ce priveşte influenţa grosimii, o reprezentare a variaţiei durităţii maxime sub cordon funcţie de grosimea probei şi energia de sudare este dată în figura 7 [27]. Pentru o compoziţie chimică dată se

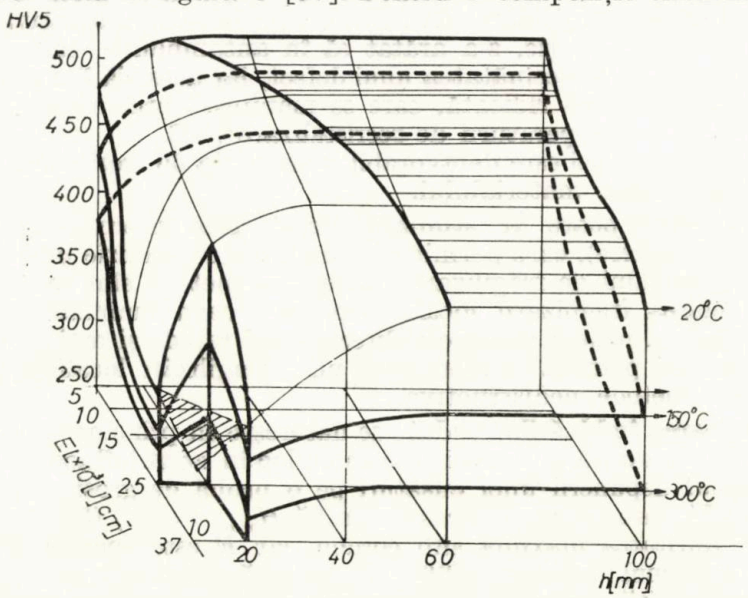


Fig. 7. — Variaţia durităţii maxime sub cordon funcţie de energia de sudare şi grosimea probei în cazul temperaturilor iniţiale 20, 150 şi 300°C. Sudare cu electrod rutilic.

ține cont de toate posibilitățile de combinare a grosimilor, durităților și temperaturilor inițiale.

În cazul tablelor groase, pentru o energie de sudare dată, duritatea maximă se stabilizează peste o anumită grosime a probei. Se pare că grosimea-limită pentru duritatea maximă sub cordon se situează la circa 50—60 mm.

Influența diametrului electrodului asupra durității este mai mare decît influența grosimii tablei [28]. La sudarea cu electrozi înveliți s-a constatat că, la energie și grosime egale, electrozii bazici dau sistematic o duritate maximă ceva mai redusă (10—20 HV) decît electrozii rutilici, fără îndoială datorită bilanțului termic diferit.

Din cele expuse rezultă posibilitatea utilizării controlului durității maxime sub cordon pentru stabilirea condițiilor de sudare care să evite fisurarea, dar cifra luată ca reper nu are valoare absolută și nu poate fi considerată independentă de procesul de sudare [7]. La compoziție chimică identică și la același timp de răcire, duritatea maximă sub cordon permite extinderea la alte grosimi a rezultatelor încercărilor de fisurare obținute pe o grosime dată a probei.

Avînd în vedere ipotezele conform cărora fragilizarea oțelurilor-carbon și slab aliate are la bază blocarea dislocațiilor în masa de bază feritică (Cottrell, Leslie, Austin etc.), pare logic să se presupună că s-ar putea studia fragilizarea unui oțel cercetînd fragilizarea fazei feritice. Se impune în acest caz ca metoda de încercare utilizată să aibă o sensibilitate optimă. Printre mijloacele care corespund scopului enunțat sînt: microscopia optică, microscopia electronică cu replică, microscopia electronică prin transmisie și analiza sclerometrică.

Examinările efectuate cu ajutorul microscopiei optice și electronice cu replică nu au permis evidențierea vreunei diferențe între starea nefragilizată și cea fragilizată [25]. Prin tehnica microscopiei electronice prin transmisie s-a reușit să se deceleze o diferență de structură între starea inițială și cea fragilizată, dependente de numărul și de distribuția dislocațiilor.

Pentru a prezenta interes practic ca metodă de apreciere indirectă a gradului de fragilizare, ar trebui ca corelația structură — densitate de dislocații — grad de fragilizare să fie cantitativă sau cel puțin semicantitativă, dar acest lucru este dificil de realizat. Metoda este de asemenea foarte laborioasă și costisitoare, datorită dificultăților de preparare a lamelor subțiri.

Analiza sclerometrică corespunde scopului urmărit, constituind un mijloc ușor și suficient de precis pentru evidențierea indirectă a gradului de fragilizare [25], [29]. Încercarea durității cu microsarcini permite măsurarea durității în grăunți de ferită, cu asigurarea unei precizii corespunzătoare.

Concordanța dintre rezultatele încercărilor de duritate avînd amprenta plasată în faza feritică, iar în cazul oțelurilor cu granulație foarte fină depășind matricea feritică, confirmă ipoteza după care fenomenul de fragilizare a oțelurilor se produce în faza feritică.

Din cele expuse reiese că atît fragilizarea provocată prin călire, cît și fragilizarea tensotermică, ambele avînd condiții optime de apariție în îmbinările sudate, sînt decelabile cu ajutorul încercării durității. Cerce-

tările întreprinse în acest sens au validat analiza sclerometrică pentru măsurarea locală a fragilizării, durificarea dovedindu-se concludentă pentru fragilizare.

Analiza sclerometrică este simplă și ușor de aplicat, cvasinedistructivă, proprie investigării zonelor fragilizate de dimensiuni reduse. Cercetările efectuate pentru determinarea tensiunilor remanente au relevat că duritatea metalelor variază foarte mult funcție de tensiunile induse; această încercare poate fi utilizată și pentru asemenea determinări [30].

Pentru cercetarea fragilizării cu ajutorul durității este semnificativă durificarea, adică variația relativă a durității (Δ HV):

$$\Delta HV = \frac{HV_F - HV_0}{HV_0},$$

în care

HV_F este duritatea oțelului în stare fragilizată,
HV_0 — duritatea oțelului în starea inițială.

Evident, fragilitatea fiind o comportare globală, dependentă de un mare număr de factori, este imposibil de a evalua gradul de fragilizare al diverselor oțeluri numai pe baza rezultatelor încercării durității. Este necesar să se stabilească în prealabil pentru fiecare oțel corelația durificare — fragilizare critică.

4. PREDICȚIA DURITĂȚII SUB CORDON

Metalul de bază din apropierea cusăturii suferă un adevărat tratament termic, care constă din austenitizare foarte rapidă fără menținere la temperatură ridicată, urmată de o răcire mai mult sau mai puțin energică. Constituenții duri sau fragili apar în zona influențată termic sub acțiunea unei răciri rapide, iar aceste regiuni cu duritate ridicată, care coincid cu zonele avînd tensiuni remanente maxime, sînt periculoase, datorită fisurilor ce pot lua naștere.

Pentru a cunoaște proprietățile metalului în zona influențată termic este neapărat necesar de a ști ce fel de transformări structurale s-au produs în cursul sudării. Cunoașterea ciclului termic aferent unui punct din zona influențată termic permite compararea curbei de răcire cu cea de transformare, corespunzătoare acelorași condiții de austenitizare, deci prevederea transformărilor care se vor produce în acest punct, adică structura finală.

Asemănător oricărui tratament de călire, proprietățile metalului de bază în zona influențată termic depind de viteza de răcire în domeniul de temperaturi în care se produce transformarea. Analiza cinetică a acestei transformări poate fi realizată pe epruvete supuse ciclurilor termice similare celor pe care le suferă metalul în zona afectată termic. Cu ajutorul rezultatelor obținute este posibilă trasarea unei curbe care să reprezinte variația durității metalului după revenirea la temperatura ambiantă, funcție de un criteriu care caracterizează răcirea. Rezultă că, în cazul îmbinărilor sudate la care se cunosc condițiile de răcire în zona influențată termic, pare posibilă prevederea durității sub cordon.

Cercetările sistematice efectuate asupra sudurilor manuale realizate în diferite condiții de sudare au permis constatarea că în zona influențată termic diferitele puncte situate în același plan perpendicular pe cusătură se găsesc practic, în același moment, la aceeași temperatură dacă aceasta este inferioară valorii de 700°C. Această concluzie este valabilă oricare ar fi temperatura maximă atinsă în fiecare din aceste puncte.

Din figura 8 [31] se observă că se scurge un timp practic constant între începutul răcirii și momentul în care temperatura metalului atinge

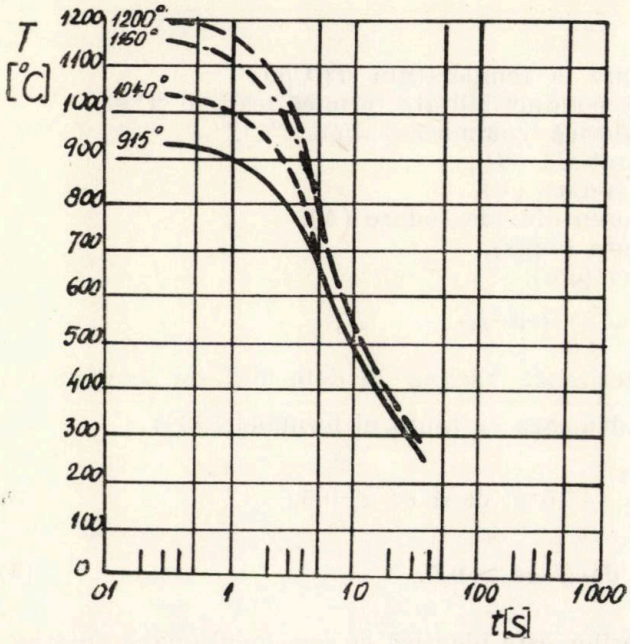


Fig. 8. — Vitezele de răcire în diferite puncte ale zonei influențate termic. Oțel tip 52, tablă 12 mm grosime, sudare manuală, energie de sudare 10 KJ/cm.

un nivel sub 700°C. Apare deci posibilitatea de a caracteriza condițiile de răcire a diferitelor puncte ale zonei influențate termic cu ajutorul unui singur criteriu, care va fi acest interval de timp. Deoarece duritatea sub cordon depinde mai ales de condițiile în care se realizează transformarea $\gamma \rightarrow \alpha$, este rațional de a se alege un criteriu dependent de viteza de răcire în domeniul de temperaturi în care se produc transformări structurale ce condiționează proprietățile oțelului. Viteza de răcire se caracterizează cu ajutorul duratei între 700°C, temperatură apropiată de A_1, și 300°C, temperatură învecinată punctului M_s al oțelurilor pentru construcții sudate.

În vederea cunoașterii structurii zonei influențate termic, o importanță deosebită prezintă determinarea vitezelor efective de răcire din îmbinările sudate care se studiază. Acestea depind de diverși parametri, cum sînt conductibilitatea termică, căldura specifică, grosimea piesei, energia de sudare, temperatura inițială a materialului [32].

Cunoscînd vitezele de răcire efectiv obținute într-o îmbinare sudată și comparîndu-le cu vitezele critice de călire, devine posibilă predicția structurii din zona influențată termic. Pentru calculul vitezei de răcire în zona influențată termic s-au stabilit diverse formule [33].

Formulele preconizate de Rosenthal sînt :

— pentru table subțiri :

$$v_r = \frac{2\pi\lambda\rho C(T-T_0)^3}{(UI/ve)^2}, \quad \text{avînd } Kve < 1; \tag{1}$$

— pentru table groase :

$$v_r = \frac{2\pi\lambda\,(T-T_0)^2}{UI/v}, \quad \text{avînd } Kve > 10, \tag{2}$$

în care :

v_r este viteza de răcire la temperatura T(°C/s),
λ — coeficientul de conductibilitate termică (cal/cm °C.s),
ρC — capacitatea calorică volumică (cal/cm³ °C),
T_0 — temperatura inițială (°C),
U — tensiunea de sudare (V),
I — intensitatea curentului de sudare (A),
v — viteza de sudare (cm/s),
e — grosimea tablei (cm),
— $K = \frac{1}{2\alpha}$; $\alpha = \frac{\lambda^-}{\rho\, c}$ (cm²/s).

Indicele care caracterizează răcirea în domeniul de temperaturi 700—300°C $\left(\Delta\, t\, \frac{700}{300}\right)$ se calculează cu ajutorul formulei [33]:

$$\Delta t\, \frac{700}{300} = 0{,}31 \left(\frac{UI}{ve}\right)^2 - 10^{-6}, \text{ dacă } ev \leqslant 0{,}5, \tag{3}$$

$$\Delta t\, \frac{700}{300} = \frac{UI}{v} \cdot 10^{-3}, \text{ dacă } ev > 0{,}5. \tag{4}$$

Semnificația simbolurilor este identică cu cea menționată anterior.

Plecînd de la parametrii de sudare, se poate deci prevedea valoarea durității sub cordon utilizînd curbe de variație a durității funcție de criteriul $\Delta t\, \frac{700}{300}$, obținută pe epruvete prelevate din oțelul examinat și tratate după cicluri termice identice cu cele din zona influențată termic.

Pentru calculul vitezelor de răcire, în cazul încercării C.T.S. (Controlled Thermal Severity), se recurge la formulele deduse de Cottrell și Adams pe baza ecuației fundamentale a lui Rosenthal [24], [32], [34].

Formula lui Cottrell :

$$v_r = \frac{1}{\left(\frac{122\, Q}{10^6\, N} + 0{,}05\right)^2}, \tag{5}$$

în care

v_r este viteza de răcire la 300°C (°C/s),
Q — energia totală cheltuită (J/cm),
N — indicele T.S.N. (Thermal Severity Number).

Formula lui Adams :

— pentru cazul fluxului termic bidimensional (table subțiri) :

$$v_r = 2\pi\lambda\rho C \left(\frac{e}{Q}\right)^2 (T - T_c)^3,$$

avînd

$$E = \rho\, Ce^2\, (T - T_0)\frac{1}{Q} \leqslant 0{,}33; \tag{6}$$

— pentru cazul fluxului termic tridimensional, adică depunerea unui singur strat pe o tablă groasă ($e \geqslant 50$ mm) :

$$v_r = \frac{2\pi\lambda}{Q}\,(T - T_0)^2,$$

avînd

$$E = \rho Ce^2\, (T - T_0)\frac{1}{Q} > 1{,}2, \tag{7}$$

în care

v_r este viteza de răcire la temperatura T (°C/s),
λ — coeficientul de conductibilitate termică (cal/cm.°C.s),
ρC — capacitatea calorică volumică (cal/cm³.°C),
e — grosimea tablei (cm),
Q — energia introdusă în îmbinare pe unitatea de lungime (cal/cm).
T_0 — temperatura inițială (°C).

Pentru cazurile care se încadrează între fluxul termic bidimensional și tridimensional, neputîndu-se stabili o ecuație explicită, Adams propune un grafic (fig. 9) pentru determinarea vitezei de răcire funcție de coeficientul r, care ține cont de particularitățile ciclurilor termice de sudare.

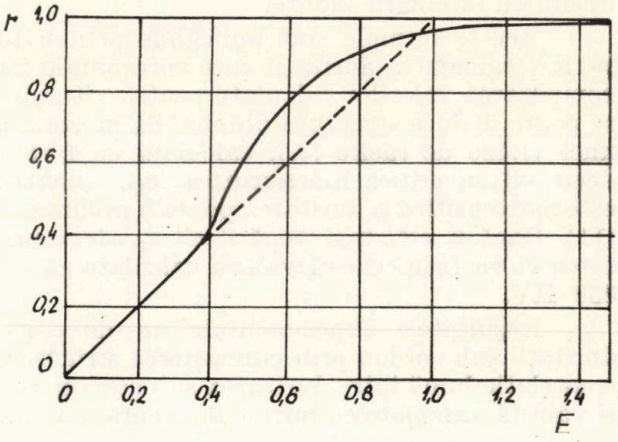


Fig. 9. — Graficul propus de Adams pentru calculul vitezei de răcire în cazul $0{,}33 < E \leqslant 1{,}2$.

Pentru vitezele critice s-au stabilit corelaţiile cu conţinutul în elementele chimice a oţelurilor [24], [32], [34]:

— viteza critică de călire martensitică:

$$\log v_1 = 3 - (4{,}62\,C + 1{,}05\,Mn + 0{,}54\,Ni + 0{,}50\,Cr + 0{,}66\,Mo); \quad (8)$$

— viteza critică pentru 50% bainită şi 50% martensită:

$$\log v_{1(50)} = 2{,}4 - (4{,}13\,C + 0{,}8\,Mn + 0{,}57\,Ni + 0{,}41\,Cr + 0{,}94\,Mo); \quad (9)$$

— viteza critică de călire bainitică:

$$\log v_2 = 1{,}9 - (3{,}8\,C + 1{,}07\,Mn + 0{,}7\,Ni + 0{,}57\,Cr + 1{,}58\,Mo). \quad (10)$$

Elementele chimice sînt exprimate în %, vitezele în °C/s la 300°C, iar austenitizarea este realizată la temperatura maximă 1 400°C, cu menţinere 1 s.

Duritatea globală a structurilor martensitice şi bainitice poate fi evaluată funcţie de conţinutul elementelor compoziţiei chimice (%) şi a vitezei de răcire v_r (°C/s) cu ajutorul corelaţiilor [24], [34]:

— pentru o structură martensitică:

$$HV\ martensită = 133 + 1066\,C + 29\,Si + 37{,}5\,Mn + 15{,}5\,Ni + 21{,}5\,Cr + 23 \log V_r; \quad (11)$$

— pentru o structură bainitică:

$$HV\ bainită = 72 + 337\,C + 68\,Si + 63\,Mn + 27\,Ni + 62\,Cr + 68\,Mo + 64\,V + 18 \log V_r. \quad (12)$$

Se relevă coeficientul afectat conţinutului în carbon deosebit de mare, ceea ce justifică opinia conform căreia carbonul determină de fapt duritatea îmbinării sudate.

Aceste formule sînt aplicabile pentru toate oţelurile slab aliate şi permit calcularea durităţii care corespunde fiecărei viteze de răcire. Prin compararea valorilor calculate pentru vitezele de răcire cu vitezele critice se poate deduce structura obtenabilă în zona influenţată termic. În cazul unei viteze de răcire (v_r), calculată cu formulele lui Adams, mai mare decît viteza critică martensitică (v_1), calculată cu relaţia (8), structura este martensitică şi duritatea poate fi preliminată prin calcul după formula (11). Dacă v_r este mai mică decît v_1, structura conţine bainită, iar duritatea ei va fi inferioară valorii calculate cu relaţia (11) şi în general sub 350 HV.

Rezultatele experimentale au dovedit posibilitatea determinării durităţii sub cordon prin cunoaşterea structurii. S-a demonstrat că există o corelaţie bună între duritatea sub cordon rezultată la încercarea C.T.S. şi valorile calculate cu formulele menţionate anterior.

Pentru calculul durității maxime în zona influențată termic la oțelurile de înaltă rezistență, cercetătorii japonezi au stabilit formula [4]

$$HV\ max = 666\left(C + \frac{Si}{24} + \frac{Mn}{6} + \frac{Ni}{40} + \frac{Cr}{5} + \frac{Mo}{4} + \frac{V}{14}\right) + 40. \qquad (13)$$

Din cele expuse rezultă faptul că, deși duritatea sub cordon poate fi calculată, plecînd de la considerente metalurgice sau experimentale, ea nu poate fi socotită o variabilă independentă în cazul oțelurilor care se sudează. Valoarea durității admisibile poate fi determinată numai dacă s-au fixat în prealabil condițiile de sudare.

5. CONCLUZII

Din expunerea problematicii complexe a cercetării durității îmbinărilor sudate ca un criteriu pentru aprecierea insensibilității la fisurare la rece, se relevă că există în prezent numeroase aspecte controversate privind metodica încercării și interpretării rezultatelor, care prejudiciază aplicarea în practica industrială.

a) Explorarea durității structurilor eterogene din îmbinarea sudată este strîns condiționată de mărimea relativă a amprentei față de proporția diverșilor constituenți. O încercare cu microsarcini va conduce la obținerea unor valori foarte dispersate, întrucît ele reprezintă duritatea diverșilor constituenți structurali rezultați ca urmare a efectului ciclului termic de sudare. Cu o încărcare mare se vor obține amprente de dimensiuni prea mari în raport cu lățimea zonei durificate din îmbinarea sudată. De exemplu, în cazul încercării durității cu sarcina de 5 *daN* s-a obținut o valoare de 468 HV, corespunzînd unei diagonale de 141 μm. La o încercare cu 30 *daN*, pentru a obține aceeași duritate, diagonala amprentei este de 345 μm. Acest ordin de mărime este mult prea mare în raport cu lățimea zonei influențate termic, ținînd cont de gradientul foarte accentuat care poate fi măsurat în această zonă și controlat prin examen metalografic [16].

În vederea caracterizării efectului ansamblului constituenților din zona de transformare a îmbinărilor sudate, în prezent se practică frecvent încercarea durității cu sarcini de 5 și 10 *daN*, mai ales 5 *daN*.

b) Energia de sudare și temperatura materialului care se sudează sînt de importanță primordială, iar încercările de duritate sub cordon nu au valoare dacă nu se indică acești factori operaționali esențiali. Pentru a putea face comparații între diferite încercări este neapărat necesar ca bilanțul energetic al operației de sudare să fie totdeauna același. De asemenea configurația geometrică a pieselor joacă un rol important. La energii egale de sudare, duritatea în vecinătatea cusăturilor depuse pe probe C.T.S. poate fi mai ridicată decît în cazul încercărilor propriu-zise de duritate sub cordon.

c) Duritatea maximă admisibilă trebuie strîns corelată cu particularitățile procedeului de sudare și cu compoziția chimică a mărcilor oțelurilor; restricții general valabile nu pot fi stabilite în mod judicios, tehnic-economic.

Dată fiind relația dintre timpul de răcire și duritatea maximă sub cordon (fig. 1), rezultă originea criteriilor fondate pe limitarea acestei

durităţi. Valoarea adesea citată de 350 HV corespunde timpului critic t_{r1} (fig. 1) pentru oţelurile de construcţie al căror conţinut în carbon este de ordinul 0,16—0,18%. După cum s-a menţionat, limitarea durităţii maxime sub cordon conduce la suprimarea uneia din condiţiile fisurării la rece, călirea, care provoacă apariţia unei martensite dure şi fragile. Se presupune că o duritate excesivă sub cordon joacă rol de crestătură metalurgică foarte nefavorabilă.

Avînd în vedere rolul pe care-l exercită hidrogenul asupra fisurării la rece, multe specificaţii fixează o valoare mai ridicată a durităţii maxime sub cordon, trecînd uneori de 400 HV. Aceasta înseamnă că se admite o anumită proporţie de martensită funcţie de procedeul de sudare utilizat, implicit de conţinutul în hidrogen al metalului de adaos.

Opinia cercetătorilor japonezi este că o duritate de 380 HV în cazul oţelului tip 52 ar fi o limită extremă [35]. Pentru oţelurile japoneze de uz general, duritatea maximă în zona influenţată termic are valori cuprinse în limitele 380—490 HV. Încercarea durităţii Vickers se realizează cu sarcina de 10 *daN* pe probe avînd dimensiunile 150 × 200 mm, pe care se depune o singură cusătură, folosind electrod cu diametrul de 4 mm, intensitatea curentului de sudare 170 A, tensiunea de sudare 24 V şi viteza de înaintare 15 cm/min.

Încercările de fisurare, utilizînd electrozi cu conţinut redus în hidrogen, au relevat că fisurarea la rădăcină se produce cînd se depăşesc anumite valori ale durităţii funcţie de rezistenţa oţelurilor. Valorile-limită stabilite pentru oţeluri cu rezistenţă ridicată sînt [36]: în zona influenţată termic 365—415 HV: în metalul de adaos 290—330 HV.

*

Cunoştinţele în domeniul fisurării la rece a îmbinărilor sudate s-au dezvoltat considerabil în ultimul timp, dar un număr de probleme nu şi-au găsit încă rezolvarea [37]. Soluţionarea lor devine posibilă prin dezvoltarea mijloacelor de investigaţie, contribuind astfel la creşterea siguranţei în exploatare a structurilor sudate.

BIBLIOGRAFIE

1. Ir. J. Haverhals, *The choice of safe welding procedures when making fillet welds in C — Mn Structural Steels, in order to avoid hydrogen cracking*, I.I.W., doc. IX, 799—72.
2. * * * *Rapports des Présidents des Commissions de l'I.I.S. Assemblés annuelle de 11 au 14 Juillet 1967*, Londres, Soud. Tec. Conn., **22**, *3/4*, 134—147 (1968).
3. H. Kihara, M. Inagaki, *The idea of the HW Steels in Japan. Tentative specifications for high pressure vessels and the other welded structures*, I.I.S., doc. IX, 415—64.
4. * * * *Weldable QT high strength steels and their applications in Japan*, I.I.S., doc. IX, 673—70.
5. * * * *Recommandation for classification of steel for use in welded structures*, I.I.S., doc. IX, 704—70.
6. F. Marquet, *Soudabilité et fragilité*, Bruxelles, Centre National de Recherches Métallurgiques, 1964.

7. H. GRANJON, *La fissuration à froid en soudaje d'aciers*, I.I.S., doc. IX, 748—71.
8. * * * *Note sur la dureté sous cordon et le risque de fissuration à froid*, I.I.S., doc. 323—69 (ex. doc. IX, 600—68), Soud. Tec. Conn., **23**, *9/10*, 428—429 (1969).
9. H. GRANJON, *Trempe et fissuration dans le soudage des aciers*, Soud. Tec. Conn,, **17**, *9/10*, 357—366 (1963).
10. J. SEBILLE, *Métallurgie et soudage des aciers en forte épaisseur pour cuves de réacteurs nucléaires*, Soud. Tec. Conn., **19**, *11/12*, 489—507 (1965).
11. K. NILLSON, *Hardenability of carbon — manganese steels and microalloyed carbon — manganese steels in welding*, I.I.S., doc. IX, 647—69.
12. ȘT. MANTEA, N. GERU, T. DULĂMIȚĂ, M. RĂDULESCU, *Metalurgie fizică*, Edit. tehnică, București, 1970.
13. J. LEMOINE, *Grundlegende und praktische metallurgische Betrachtungen über die Schweisszusatzwerkstoffe*, Schweiss Technik, **22**, *1*,1—26 (1972).
14. G. E. DIETER, *Metalurgie mecanică*, Edit. tehnică, București, 1970, p. 181—184.
15. V. LEVY, B. PERAILLON, Y. ADDA, *Contribution à l'étude des mécanismes de durcissement par les bûlles de gaz dans les métaux*, Les mémoires scientifiques, **64**, *7/8*, 637—640 (1967).
16. F. LECLERC, P. ROUSSEAU, *Caractéristiques des aciers A 52 utilisés dans la construction de Ponts — Routes soudés*, Soud. Tec. Conn., **18**, *3/4*, 85—115 (1964).
17. A. LEDERER, *Tratamentul termic al tablelor groase din oțeluri sudabile și cu rezistență ridicată*, Metalurgia, **XXI**, *12*, 636—642 (1969).
18. G. SCHÜLZE, *Über die hochfesten ferritisch-perlitischen Stähle*, Auswertung des Schrifttums Schweissen und Schneiden, **20**, *3*, 120—128 (1968).
19. D. SÉFÉRIAN, *Métallurgie de la soudure*, Dunod, Paris, 1959.
20. T. GEIGER, F. HENGERER, *Influence des micro-segregations formées dans la zone de transition sur la soudabilité d'une tôle d'acier résistant à haute température*, Revue de Métallurgie, **64**, *3*, 263—269 (1967).
21. T. SĂLĂGEAN, *Comportarea la sudare a oțelurilor cu carbon și slab aliate*, St. cerc. metalurg., **15**, *2*, 249—274 (1970).
22. L. COLOMBIER, R. LEVÊQUE, *Influence de divers éléments sur le durcissement structural des aciers au vanadium*, Les mémoires scientifiques, **69**, *1*, 1—11 (1969).
23. L. HRIVNAK, *Théorie générale du traitement thermique des aciers dans l'intervalle* $A_1 - A_3$, Soud. Tec. Conn., **24**, *1/2*, 51—60 (1970).
24. J. BRISSON, P. H. MAYNIER, J. DOLLET, P. BASTIEN, *Investigation of Underbead Hardness in Carbon and Low Alloy Steels*, Welding Research Suppliment, **51**, 208S—221S (1972).
25. A. DE SY, J. VIDTS, J. SEBILLE, G. DONNEUX, R. DAEMEN, *Étude de la fragilisation à fond d'entaille dans des assemblages soudés*, Revue de Métallurgie, **63**, *6*, 503—510 (1966).
26. * * * *Note sur la carbone équivalent*, I.I.S., doc. 288—67 (ex. doc. IX, 555—67), Soud. Tec. Conn., **22**, *7/8*, 305—306 (1968).
27. H. GRANJON, R. GAILLARD, *Possibilités offertes par les essais sur „tranches" pour l'étude de la soudabilité des tôles épaisses en aciers*, Soud. Tec. Conn., **20**, *7/8*, 295—309 (1966).
28. J. ZVOKELJ, *Contribution à l'étude sur la trempabilité des aciers en cours de soudage*, I.I.S., doc. IX, 695—70.
29. A. DE SY, J. VIDTS, J. DILEWIJNS, J. DEVRIENDT, *Mesure du taux de fragilisation tensothermique des métaux de base et d'apport d'un soudé*, Revue de la Soudure, **21**, *3*, 121—137 (1965).
30. G. OPEL, *Die zerstörungsfreie Ermittlung von Eigenspannungenmittels Härtemessung an der Oberfläche von metallischen Bouteilen*, Materialprüfung, **6**, *1*, 6—10 (1964).

31. G. Murry, M. Proudhomme, A. Constant, *Étude des transformations dans la zone affectée thermiquement lors du soudage et son intérêt pour l'estimation de la dureté sous cordon*, Revue de métallurgie, **64**, *6*, 558—565 (1967).
32. J. Brisson, P. H. Maynier, J. Dollet, P. Bastien, *Étude de la dureté sous cordon des aciers au carbone et fiablement alliés*, Soud. Tec. Conn., **22**, *11/12*, 437—455 (1968).
33. M. Lafrance, M. Proudhomme, G. Murry, A. Constant, *Prévision de la dureté sous cordon d'aciers A 52 à partir de l'étude des transformations de l'austenite et en fonction des conditions de soudage manuel*, Revue de Métallurgie, **65**, *6*, 417—425 (1968).
34. J. Brisson, P. H. Maynier , J. Dollet, *Étude de la dureté sous cordon des aciers au carbone et faiblement alliés*, Revue de Métallurgie, **68**, *12*, 795—808 (1971).
35. H. Gerbeaux, J. P. Videau, *Relation entre la dureté sous cordon et le comportement mécanique des assemblages soudés en acier 52*, Soud. Tec. Conn., **20**, *7/8*, 320—324 (1966).
36. M. Kihara, *Fissures dues au soudage et tenacité sous entaille de la zone thermiquement affectée des aciers à haute resistance*, Soud. Tec. Conn., **23**, *1/2*, 41—66 (1969).
37. H. Granjon, *Études récentes ou en cours sur la soudabilité des aciers en relation avec leurs transformations au cours du soudage*, Soud. Tec. Conn., **21**, *3/4*, 164—169 (1967).

O NOUĂ METODĂ PENTRU DIMENSIONAREA MAŞINILOR DE FLOTAŢIE, BAZATĂ PE CALCULUL DISTRIBUŢIEI STATISTICE A GRANULELOR MINERALE ŞI A BULELOR DE AER ÎN AGREGATELE FLOTABILE

Se propune ca dimensionarea maşinilor de flotaţie să se facă cu ajutorul unui model matematic, în care se iau în considerare principalele caracteristici ale minereului şi alţi parametri fizico-chimici care influenţează procesul.

Modelul matematic se stabileşte punîndu-se condiţia că vor flota numai acele granule minerale care formează cu bulele de aer agregate care se ridică la suprafaţă într-un timp mai scurt decît timpul necesar pentru deplasarea tulburelii în lungul maşinii de flotaţie. Pentru determinarea vitezei de ridicare (implicit a timpului de ridicare) se ia în considerare probabilitatea de formare a agregatelor flotabile, ţinîndu-se seama şi de repartiţia statistică a bulelor şi granulelor în diferitele agregate formate. Final se ajunge la o serie de relaţii între extracţia de substanţă utilă, principalii parametri fizico-chimici care influenţează flotaţia şi dimensiunile maşinei. Modelul matematic astfel stabilit poate servi şi pentru controlul şi optimizare a procesului de flotaţie.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 2, p.109—123, 1973

CERCETĂRI PRIVIND FLOTAŢIA CU PURTĂTOR A MINEREURILOR FOARTE FINE

Sînt prezentate rezultatele experimentărilor de flotaţie cu purtător executate cu amestecuri sintetice galenă-cuarţ; galenă-calcită şi galenă-cuarţ-calcită (< 20 μm), mineralul transportor folosit fiind galena (100 % < 60 μm). Rezultatele cele mai favorabile — substanţial superioare celor de la flotaţia obişnuită — au fost obţinute în cazul cînd mineralul transportor a prezentat o compoziţie granulometrică cu predominanţa fracţiunilor mai fine (70 % cl. 20—40 μm).

Rezultatele obţinute în cazul amestecului galenă-calcit, care s-au situat la un nivel mai scăzut, au putut fi sensibil îmbunătăţite prin realizarea floculării selective a calcitei, îndeosebi a particulelor celor mai fine.

St. cerc metalurg., tom. 18, nr. 2, p. 125—133, 1973

Florea Oprea, Moise Ienciu şi Nicolae Panait

CONSIDERAŢII PRIVIND VALORIFICAREA ELEMENTELOR UTILE DIN SUBPRODUSELE DE LA FABRICAREA ALUMINEI

Prin cercetările experimentale efectuate s-a determinat posibilitatea de valorificare a elementelor utile din şlamul roşu rezultat ca subprodus în procesul tehnologic Bayer.

S-au stabilit condiţiile şi parametrii de lucru necesari pentru o prelucrare electrotermică a şlamului roşu, prin topire reducătoare, cu obţinerea unei zguri aluminoase şi a unei fonte vanadifere.

Zgura, formată pe bază de aluminaţi de calciu, se poate prelucra pe linia unei tehnologii de obţinere a aluminei, care poate fi utilizată şi în procesul de electroliză, iar fonta poate fi utilizată ca atare sau condusă spre obţinerea unui oţel de calitate.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 2, p. 135—145, 1973

Florea Oprea, Moise Ienciu şi Iosif Nagy

CONSIDERAŢII PRIVIND OBŢINEREA UNOR METALE NEFEROASE PRIN PROCEDEE HIDROMETALURGICE DIN DEŞEURILE DE BIMETAL

În lucrare s-a studiat posibilitatea recuperării staniului şi aluminiului din deşeuri de bimetal (oţel — aliaj Al, Sn, Cu) pe cale hidrometalurgică folosind soluţii de NaOH şi $Ca(OH)_2$. Prin tratarea bimetalului cu soluţii de NaOH, Al trece în soluţie sub formă de aluminat de sodiu, conform reacţiei

$$Al + NaOH + H_2O = NaAlO_2 + 3/2\ H_2.$$

Plăcile de oţel rămîn neatacate, iar staniul se desprinde sub formă de burete. Cantitatea de bimetal care poate fi prelucrată în unitatea de timp cu un volum V de soluţie al cărui conţinut în NaOH este c_0, pe o suprafaţă de reacţie S, depinde de viteza reacţiei dată de relaţia dedusă în lucrare:

$$-\frac{dc}{dt}V = 4{,}14 \times 10^2 \exp\left(-\frac{7844}{RT^2}\right).S.c.$$

Energia de activare a reacţiei fiind de 7844 cal/mol, procesul decurge în regim cinetic, viteza lui poate fi mărită esenţial cu creşterea temperaturii.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 2, p. 147—154, 1973

Suzana Gâdea şi C. Dumitrescu

CERCETĂRI PRIVIND UNELE TRANSFORMĂRI ÎN STARE SOLIDĂ CARE SE PRODUC ÎNTR-UN OŢEL Cr—Mo—V TERMOREZISTENT

În lucrare se prezintă rezultatele cercetărilor efectuate în vederea stabilirii modificărilor structurale care se produc într-un oţel termorezistent slab aliat în timpul utilizării.

Au fost efectuate studii utilizînd metodele microscopiei optice, microsondei electronice şi încercări mecanice pe şase sorturi de oţel, durate diferite, la temperatura de 570°C şi presiune 140 ata.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 2, p. 155—161, 1973

Suzana Gâdea şi Maria Petrescu

DETERMINAREA CANTITATIVĂ A COMPOZIŢIEI ALIAJELOR PRIN SPECTROSCOPIE DE RAZE X CU EMISIE DIRECTĂ ŞI APLICAREA METODELOR DE CORECŢIE

Lucrarea cuprinde un studiu al corecţiilor teoretice necesitate de aplicarea corelaţiei intensitate-compoziţie în analiza cantitativă a aliajelor cu microsonda electronică. Sînt discutate bazele fizice ale corecţiilor de număr atomic, de absorbţie şi de fluorescenţă şi sînt trecute în revistă contribuţiile diverşilor cercetători în elaborarea unor metode practice de aplicare a corecţiilor.

Eficacitatea unor tipuri de corecţii este verificată prin rezultate proprii obţinute în analiza unor straturi metalizate prin difuzie. Este folosit în acest scop stratul de $MoSi_2$, format prin difuzia cu reacţie a siliciului în molibden. Identitatea compusului este verificată prin difracţia razelor X. Utilitatea unei metode de corecţie combinată este verificată prin analize efectuate la diverse tensiuni de accelerare. Valorile iniţiale ale compoziţiei, dependente de voltajul de accelerare şi mult inferioare compoziţiei stoechiometrice, sînt aduse pe baza corecţiilor la valori independente de tensiunea de accelerare şi în bună concordanţă cu compoziţia compusului.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 2, p. 163—179, 1973

Voicu Safta

INFLUENŢA STĂRII DE TENSIUNE ŞI DE DEFORMARE ASUPRA PROCESULUI DE AMORSARE ŞI DEZVOLTARE A RUPERII MICROSCOPICE LA OŢELURI CU CONŢINUT SCĂZUT DE CARBON

În strînsă corelaţie cu distribuţia deformaţiilor specifice locale maxime din secţiunea de rupere a probelor cu concentratori de tensiune, în stadiile avansate ale procesului deformaţiei plastice — pentru care se dă relaţia stabilită teoretic şi confirmată experimental — au fost cercetate principalele aspecte fenomenologice ale amorsării şi dezvoltării ruperii în condiţiile unor stări triaxiale de solicitare.

Sintetizarea proceselor de localizare a ruperii în funcţie de valoarea coeficientului de concentrare a tensiunii a permis enunţarea a două mecanisme de rupere principial diferite şi stabilirea zonei lor de interferenţă.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 2, p. 181—187, 1973

Minel Costescu, Martha Sălcudean şi Martin Schuster

INVESTIGAREA FUNCŢIONĂRII MASELOTEI UNUI LINGOU DE 25 DE TONE PRINTR-O METODĂ EXPERIMENTALĂ

Se prezintă o metodă experimentală elaborată în vederea investigării condiţiilor de funcţionare a maselotei. Se prezintă rezultatele obţinute prin metoda elaborată la lingouri de 25 de tone, prevăzute cu plăci de maselotă cu proprietăţi termoizolante diferite.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 2, p. 189—193, 1973

Ştefan Morariu

CERCETAREA DURITĂŢII ÎMBINĂRILOR SUDATE

În lucrare se expun concepţiile actuale privind utilizarea durităţii drept criteriu pentru aprecierea comportării la sudare, analizîndu-se necesitatea şi posibilităţile de stabilire a unor valori maxime admisibile în zona influenţată termic. Examinîndu-se durificarea produsă sub influenţa ciclurilor termice de sudare şi interdependenţa durificare-fragilizare, se evidenţiază importanţa analizei sclerometrice pentru examinarea fragilizării îmbinărilor sudate. Pentru predicţia durităţii sub cordon şi a structurii obtenabile în zona influenţată termic se prezintă formulele preconizate de Rosenthal, Cottrell şi Adams, de asemenea corelaţiile stabilite pentru vitezele critice de răcire. Concluziile sintetizează unele aspecte controversate privind metodica încercării durităţii şi interpretării rezultatelor experimentale.

St. cerc. metalurg., tom. 18, nr. 2, p. 195—214, 1973

Revista *„Studii și cercetări de metalurgie"* publică rezultate originale ale cercetărilor din domeniul larg al metalurgiei, sub formă de articole, comunicări sau note. Revista mai cuprinde și rubricile : referate, discuții, recenzii, informații și altele. Temele abordate constituie cele mai recente realizări științifice și tehnice.

RECOMANDĂRI PENTRU AUTORI

1. Structura lucrării :

a) Introducerea va situa lucrarea pe fondul cunoștințelor actuale, va desemna obiectivele și va indica metodele utilizate ;

b) Tratarea (despărțită pe subcapitole, numerotată după clasificarea zecimală) va preciza premisele, ipotezele și simplificările adoptate și va discuta rezultatele, erorile, posibilitățile și comoditatea aplicării deducerilor matematice ;

c) Concluziile vor sintetiza rezultatele obținute, limita lor de valabilitate și aplicațiile posibile ;

d) Bibliografia după standardele în vigoare ;

2. Forma lucrării :

a) Lucrările se predau în două exemplare dactilografiate la două rînduri (2 000 de semne pe pagină), inclusiv exemplarul original, fără corecturi și intervenții, pe hîrtie velină ;

b) Figurile pe calc, un exemplar ;

c) La începutul lucrării se trece clasificarea zecimală internațională ;

d) Volumul lucrării : circa 15 pagini.

Se primesc numai lucrări originale.

★

Manuscrisele se trimit Comitetului de redacție, București, Calea Victoriei nr. 125 (Secția de științe tehnice).

LUCRĂRI APĂRUTE ÎN EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

I. S. GHEORGHIU, ALEXANDRU S. FRANSUA, **Tratat de maşini electrice**, vol. III, **Maşini asinerone**, 1971, 534 p., 33 lei.

C. I. PENESCU, **Sisteme de protecţie de distanţă**, 1971, 624 p., 41 lei.

EDMOND NICOLAU, **Sinteza sistemelor radiante**, 1971, 376 p., 22 lei.

MARIN ENE, **Metoda mărimilor determinante**, 1971, 228 p., 13 lei.

M. MIŞICU, **Teoria mobilităţii elastice. Problema transversală şi mediană a plăcilor**, 1972, 428 p., 23,50 lei.

I. S. GHEORGHIU, ALEXANDRU S. FRANSUA, **Tratat de maşini electrice**, vol. IV, **Maşini sincrone**, 1972, 483 p., 30 lei.

EDMOND NICOLAU, **Cîmpuri şi unde electromagnetice**, 1972, 351 p., 21,50 lei.

CHRISTIAN PELECUDI, **Teoria mecanismelor spaţiale**, 1972, 512 p., 30 lei.

C. A. VASILESCU, S. FAUR, V. PIMSNER, GH. RĂDULESCU, **Corelaţiile dintre combustibilul lichid şi motorul cu ardere internă**, 1972, 336 p., 23,50 lei.

DASCĂLU DAN, **Injecţia unipolară în dispozitive electronice semiconductoare**, 1972, 423 p., 28 lei.

DĂNILĂ BARB, **Efectul Mössbauer şi aplicaţiile sale**, 1972, 403 p., 28 lei.

I. A. ADĂMUŢ, **Analiza propagării undelor electromagnetice pe linii în regim tranzitoriu**, 1972, 376 p., 25 lei.

REVISTE PUBLICATE ÎN EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

STUDII ŞI CERCETĂRI DE MECANICĂ APLICATĂ
STUDII ŞI CERCETĂRI DE ENERGETICĂ ŞI ELECTROTEHNICĂ
STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
REVUE ROUMAINE DES SCIENCES TECHNIQUES
— SÉRIE DE MÉCANIQUE APPLIQUÉE
— SÉRIE D'ÉLECTROTECHNIQUE ET D'ÉNERGÉTIQUE
— SÉRIE DE MÉTALLURGIE

1974 FEB 07

ST. CERC. METALURG., TOM. 18, Nr. 2, 1973

I. P. Informaţia — c. 8102

43 834

Lei 35.—